



TITLE:

Si(100)/K,H修飾表面の物性と反応性(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

Takagi, Noriaki

CITATION:

Takagi, Noriaki. Si(100)/K,H修飾表面の物性と反応性. 京都大学, 1993, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1993-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3091472>

RIGHT:

②

学位申請論文

Si(100)/K, H修飾表面
の物性と反応性

高木紀明

目次	page
第I章 序論	
1. 緒言	1
2. 本研究に関連した従来の研究	5
2.1. Si表面について	11
2.2. Si表面へのアルカリ金属吸着	15
3. 研究方針	16
3.1 Si(100)-K表面の反応性	18
3.2 Si(100)(2x1)-H表面とKとの相互作用	20
第II章 実験	
1. 超高真空装置	23
2. 測定手段	24
2.1 EELS	24
2.2 LEED	24
2.3 TDS	24
2.4 AES	24
2.5 $\Delta\phi$ (仕事関数変化)	26
3. 試料調整	27
3.1 単結晶試料	28
3.2 Si(100)-K表面	28
3.3 Si(100)(2x1)-H表面	28
3.4 気体試料	29
第III章 結果と考察	
1. Si(100)-K表面の反応性	
1.1 Si(100)-K表面と酸素との相互作用	30
1.1.A $\theta_K \leq 1$ での酸化反応	51
1.1.B $\theta_K > 1$ での酸化反応	59
1.2 Si(100)(2x1)-K表面へのH吸着	62
1.3 Si(100)-K表面の反応性	63
2. Si(100)(2x1)-H表面とKとの相互作用	69
2.1 電子散乱のモデル	82
2.2 準弾性散乱ピークの幅の広がり	86
2.3 準弾性散乱ピークの幅の θ_K 依存性	88
2.4 Si-H伸縮振動エネルギーのシフト	
2.5 まとめ	
Appendix 1 EELSの励起断面積	89
Appendix 2 バンドベンディング	92
謝辞	94
引用文献	95

第 I 章 序 論

I .1 緒 言

物質科学は，原子・分子やそれらの集合体である固体などを対象としてきた。これらが，最も単純でかつ基本的であるからである。表面は，触媒科学・半導体工学・電気化学等様々な科学の分野の根幹をなすものでありながらその対象となっていなかった。表面を原子・分子のレベルで測定する手法が確立されていなかったことや3次元の周期性を欠いているため理論的アプローチが困難であったことが原因である。

1960年代後半から1970年代にかけて，真空技術の進歩，光電子分光・オージェ電子分光・電子エネルギー損失分光など電子分光法の進歩や計算機の革新にともなう理論計算の進歩により表面を原子・分子レベルで研究することが可能となり，表面科学は精密科学として歩み始めた。シンクロトロン軌道放射光の利用やSTM(Scanning Tunneling Microscope)をはじめとする様々な実験手法の開発や既存の手法の高分解能・高強度化など，実験手段の目覚しい進歩により表面科学は物質科学の一員として認知されるようになった。しかしながら，固体科学に比べると未

知の問題が多く残っており発展途上の学問といえる。

Si表面は，共有結合性結晶の表面として独特の物性を示す点で興味深く，またエレクトロニクス産業とも深く関係しており，盛んに研究が行われている表面の一つである。本研究室においても，Si表面における化学反応素過程に着目して簡単な原子・分子との相互作用について研究を行っている[1]。

Si(100)・Si(111)清浄面と種々の原子・分子との反応を表I.1にまとめておく[2]。14族元素であるSiの化学活性は低いと考えられてきたが，表I.1にあるように様々な原子・分子と反応する。これは，Si表面には局在したダングリングボンドが存在し，これが一種のラジカルとみなされるからである。このようにSi清浄面の反応性について基本的な考え方は確立されつつあるが，さらなる研究の積み重ねが必要であることはいうまでもない。

固体表面を異種の原子で修飾したとき，その表面の示す物性は興味深い。特に修飾により現存しない未知の物質を作り出すことが可能である。この方面の研究を積み重ねていけば，表面を自由に制御して目的にあった表面を設計することも可能となるであろう。ここ数年アルカリ金属修飾面の研究が広く行われている。触媒化学における炭化水素のFischer-Tropsch反応とつながりをもち，表面修飾の基本となる単純な系であるからである。Si表面では，アル

気体原子・分子	特 徴	300 Kでの吸着状態 [ただし下線はSi(100)面]	
H	原 子	SiH, SiH ₂ , SiH ₃ <u>SiH, SiH₂, SiH₃</u>	
N		Si ₃ N	
H ₂ , N ₂ , CO, CH ₄	閉殻構造	化学吸着しない	
O ₂	不対電子有り	SiOSi, SiO, O ₂ <u>SiOSi</u>	解 離 吸 着
NO		Si ₃ N, SiOSi <u>Si₃N, SiOSi</u>	
H ₂ O	孤立電子対有り	SiH+SiOH <u>SiH+SiOH</u>	
H ₂ S		SiH+SiSH	
NH ₃		SiNH ₂ +SiH <u>SiNH₂+SiH</u>	
PH ₃		SiPH ₂ +SiH	
CH ₃ OH		SiOCH ₃ +SiH	
HCOOH		SiOOCH+SiH <u>SiOOCH+SiH</u>	
C ₂ H ₂	π 電子有り	di-σ 結合 <u>di-σ 結合</u>	
C ₂ H ₄		di-σ 結合 <u>di-σ 結合</u>	分 子 状 吸 着
C ₆ H ₆		π 結合 <u>di-σ 結合</u>	

表I.1 Si(111)・Si(100)面における気体原子・分子の吸着状態

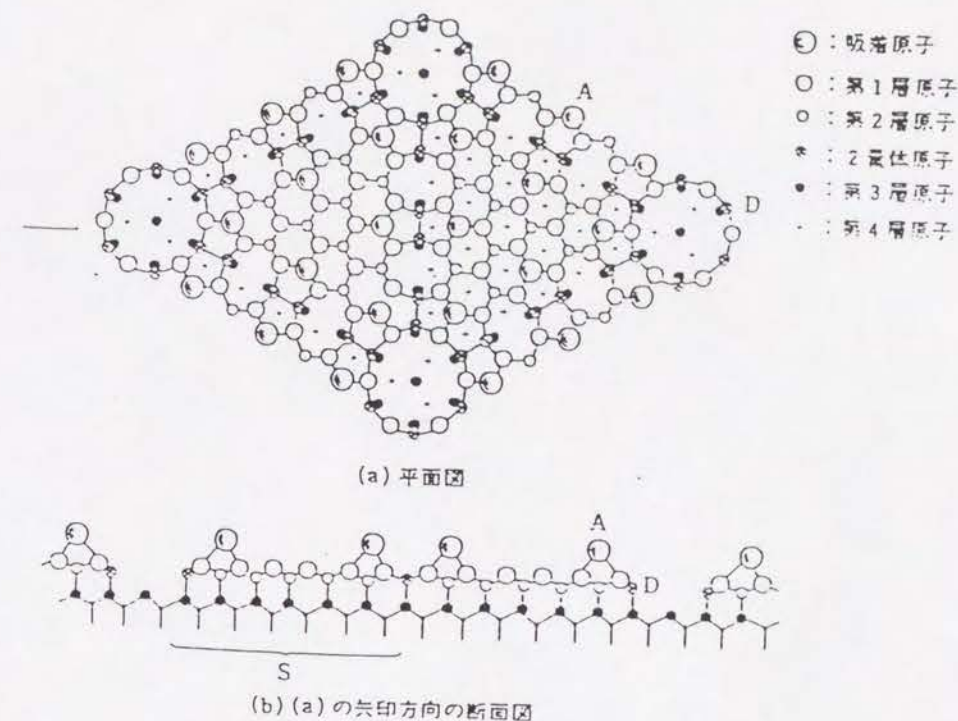
カリ金属修飾だけでなく、水素修飾－ダングリング
ボンドを水素でキャップする－が注目され、なかで
もHF・NH₄F緩衝溶液を使ってSi(111)1x1-H面を作る
画期的処理法[3]に関心が集っている。「表面修飾」
の研究は、表面科学の中でも比較的新しい分野であ
り今後発展していくであろうと思われる。

2.1 Si表面について

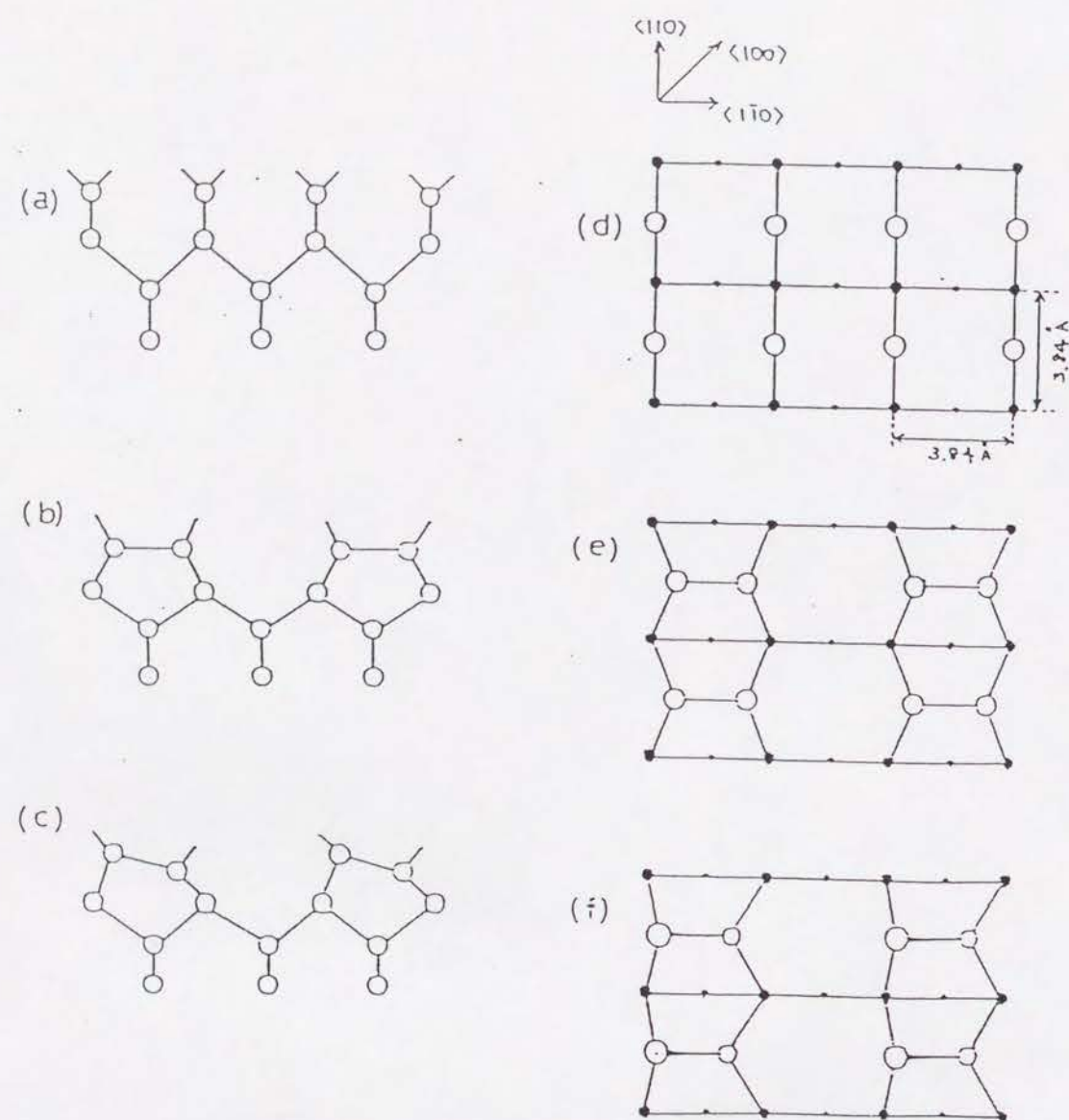
Siは sp^3 混成軌道からなる共有結合半導体でダイヤモンド型結晶をもつ。その表面は固体内部とは大きく異なる超構造を示す。Si(111)(7x7)表面は、その典型的な例である[図I.1][4]。

図I.2(a)(d)は、再構成していないSi(100)面で、表面原子は2本のダングリングボンドをもっている。Si表面は、ダングリングボンドの数をできるだけ減らして系のエネルギーを下げるために再構成を起こし固体内格子の2x1倍の周期をもつ超構造をつくる。このとき表面Si原子が対をなして図I.2(b)(e)に示されるダイマー(対称ダイマー)をつくる。この二つのSi原子は、等価であるが実際には図I.2(c)(f)にあるようにダイマーが傾いているモデル、非対称ダイマーモデルがさまざまな研究結果を説明するものとして一般的に受け入れられている[5]。非対称ダイマーの向きに規則性をもったc(4x2)やp(2x2)構造も観測されている[図I.3]。

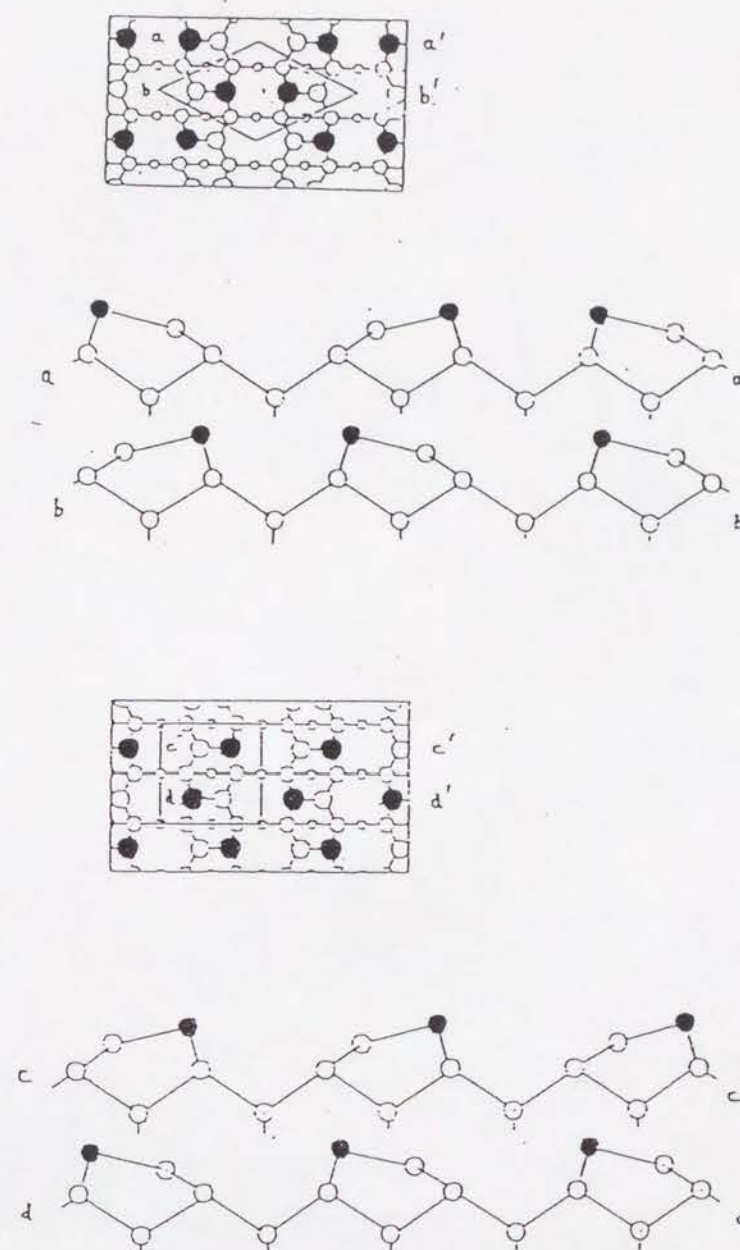
酸素分子とSi表面との相互作用は、半導体工学と密接なつながりを持ち多くの研究が行われている。酸素分子は、解離吸着してSiOSi種を形成する[6,7]。その際、反応の前駆状態として超酸化物 O_2^- の存在



I.1 Si(111)(7x7)再構成表面のDASモデル



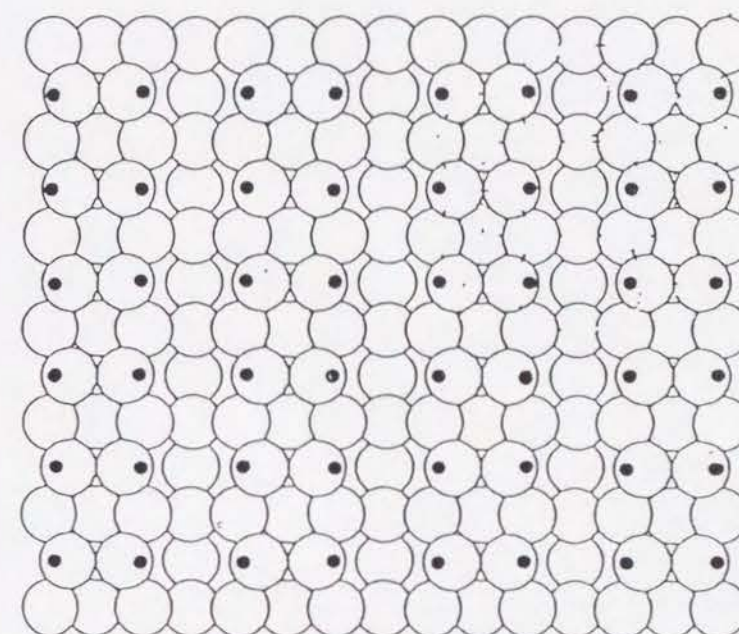
I. 2 Si(100)表面構造モデル; (a)(d) 理想表面, (b)(e) symmetric dimer, (c)(f) asymmetric dimer



I. 3 Si(100)表面構造モデル; (a) $c(4 \times 2)$, (b) $p(2 \times 2)$

が予想される。 $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 面ではEELS・NEXAFS (Near edge X-ray absorption fine structure)によりその存在が確認されている[6,7,8,9]。しかし, $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 面ではその存在は確認されておらず,今後の課題である。Ph. AvourisらのSTMを用いた初期酸化の研究[10]によると双方の面ともサイトによる反応性の差が観測されている。 $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 面ではコーナーホールのダングリングボンド, $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 面ではダングリングボンドをもつ欠陥サイトから酸化が始まる。サイトによる反応性の差は局所状態密度に依存すると考えられている。

水素分子はSi表面と反応しないため加熱したタンゲステンフィラメントで原子状水素に解離して吸着させる。原子状水素とSi表面との相互作用は,半導体表面での化学吸着の最も基礎的なモデルとしてまたSi再構成表面の知見を得る一つの手法として,多くの研究例がある[11]。 $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 表面を室温で原子状水素に露出していくとダングリングボンドと共有結合してSiH種が形成する。すべてのダングリングボンドと反応すると $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$ 表面が出来上がる[図I.4]。更に露出すると原子状水素は表面再構成のため歪んでいるSi-Si結合を攻撃して SiH_2 , SiH_3 種が形成する。これらの過程は, EELS・赤外反射吸収分光等を用いた研究により明らかになっている[11]。また,最近のSTMを用いた研究により



I.4 $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$

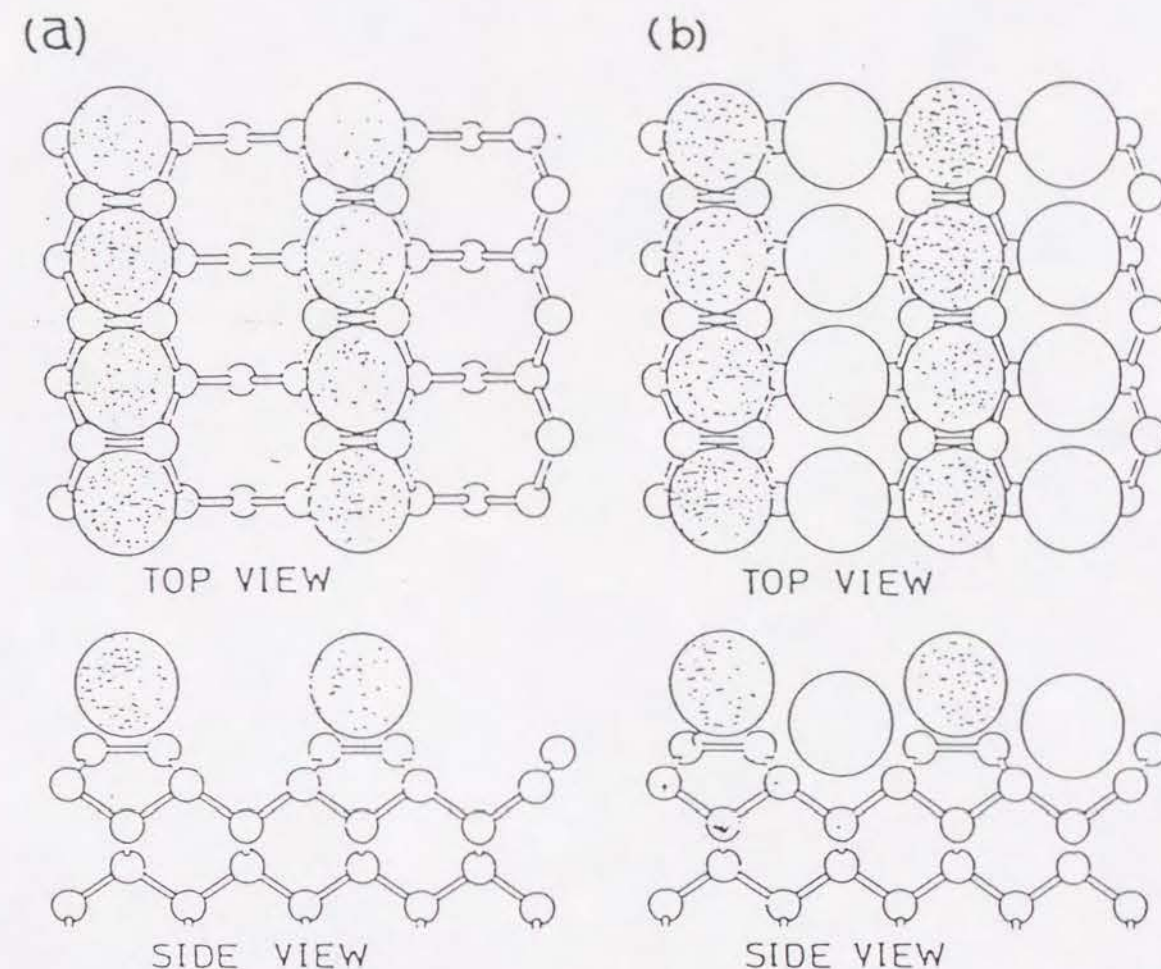
詳細な反応過程が明らかにされている[12]。

2.2 Si表面へのアルカリ金属吸着

アルカリ金属のSi(100)(2x1)表面への吸着は、これが金属・半導体界面の最も単純なモデルである点、またアルカリ金属の吸着にともなう仕事関数の大幅な減少が様々な応用と結びつくという点で興味をもたれている。この表面については、その構造とアルカリ金属の吸着状態という点で未解決であったがここ十年間の研究でかなり明らかになってきている。

当初、Levineによるモデル[13]—Si(100)(2x1)面のダイマール列上にアルカリ金属が1次元鎖をなして

吸着している[図I.5(a)]—が定説になっていたが、現在ではEntaらの提唱する2段吸着モデル—Si(100)(2x1)面のダイマール列上だけでなくダイマール列の間にもアルカリ金属が吸着している[図I.5(b)]—が定説になっている[14]。このときアルカリ金属の表面被覆率は1である。Tanakaらは、TDSスペクトルで二種類の吸着サイトに対応する脱離ピークを観測しこの構造モデルを支持している[15]。光電子分光や2段吸着モデルによるバンド計算の結果からこの表面の電子状態は半導体的であるされてきたが[14,16]、最近光電子分光と逆光電子分光を用いた



I.5 Si(100)(2x1)-K表面構造モデル; (a) Levine モデル, (b) 2段吸着モデル

研究で部分的に占有された金属的なバンドの存在が報告されている[17]。今後解明されるべき問題点である。

アルカリ金属の吸着状態については、Gurneyモデルが定説になっていた[18]。このモデルでは、アルカリ金属から下地のSiに電子が移動しアルカリ金属はイオン化して吸着する。現在では、アルカリ金属は下地Siと共有結合しているとするIshidaらによるモデルが一般的である[16]。

この表面の化学反応性を調べることは修飾効果を考える上で興味深い。特に応用上の重要性（例えばアルカリ金属修飾面に酸素を吸着すると仕事関数が下がって真空準位の位置が伝導帯の極小よりも低くなるNEA(Negative Electron Affinity)が形成される[13]）のため酸素とこの表面の相互作用について多くの研究例がある[19,20]。アルカリ金属修飾により酸素吸着が促進されることがわかってきているが、

① 酸素吸着促進の機構は何か？

② 酸素吸着の促進はアルカリ金属近傍で起きている（局所的）のかそれとも表面全体で均一に起きている（非局所的）のか？

③ 初期酸化の過程はどうなっているのか？

主として以上の三つが問題点である。①についてはアルカリ金属吸着で仕事関数が低下し初期吸着確率

が増大することにより酸化が促進されると考えられている。②については意見が二つに分れている。 O_2 の露出量を一定にしてアルカリ金属の被覆率を変えて O_2 吸着量を調べると、 O_2 吸着量と被覆率の間に一次の比例関係がある（局所的）とするグループ[19]としきい値となる被覆率が存在しそれ以上の被覆率で O_2 吸着が促進される（非局所的）とするグループ[20]とに分れている。③については詳しい議論はほとんどないが、アルカリ金属酸化物の形成が起こっていると考えられている[19]。この表面とその他の気体との相互作用については研究例がほとんど無い。

3.1 Si(100)-K表面の反応性

Si(100)-K表面と酸素及び原子状水素との相互作用を通して、この表面の反応性についてK吸着により表面の反応性がどのようにかわるかを考える。

酸素との相互作用については、I.2で述べた三つの問題点に着目して研究を行った。

① Si(100)(2x1)-K表面、Si(100)(2x1)表面を酸素に露出して生成する酸化物の量をTDSにより比較する。酸化物と露出量の関係をグラフ(アップテイクカーブ)にし、これより初期吸着確率について検討する。

② 様々な表面被覆率(θ_K)のKを前吸着し、一定の酸素露出量に対して生成する酸化物の量をTDSから見積もり、酸化物の θ_K 依存性を検討する。これにより O_2 吸着がK原子近傍で起きているのかそうでないかの知見が得られると思われる。

③ Si(100)(2x1)-K($\theta_K=1$)表面を酸素に露出しているとき、そのときのEELSから初期酸化過程について検討する。仕事関数変化及びLEEDの観察を行いNEAについての知見を得たい。Si(100)-K($\theta_K>1$)についても同様のEELS測定を行いSi(100)(2x1)-K表面との比較を行う。

Si(100)(2x1)-K表面と原子状水素との相互作用は

K修飾効果を議論する上で最も基本的なものである。最も関心のあるのは、水素原子のこの表面での吸着状態である。即ち、水素はSiと反応するのかそれともKと反応するのかという点である。この点を明らかにするためにSi(100)(2x1)-K表面を原子状水素に露出してEELS、TDSの測定を行う。EELSでは水素の吸着状態、TDSでは水素の吸着量に着目する。

3.2 Si(100)(2x1)-H表面とKとの相互作用

Si(100)(2x1)-H表面は、活性なダングリングボンドを水素で飽和させてあるので化学的に安定な表面である。Si(100)(2x1)-K表面ではKとSiは直接結合してしまいK単原子層の示す物性は非常に複雑なものになっている[16]。しかしSi(100)(2x1)-H表面へのK吸着の場合、SiとKとは直接相互作用せず水素の層を通して間接的に相互作用するものと予想される。従って、下地Siの影響の少ないK単原子層を形成する場合として適しているかもしれない。アルカリ金属膜の物性は表面科学において最も基本的なテーマの一つである。このような方法でアルカリ金属単原子

層を形成することができれば，次のような点でかなり興味深いと思われる。

① θ_K の増加につれてK原子間の距離が狭まり波動関数が重なるようになる。即ちMott転移(金属-絶縁体転移)が観測されるかもしれない。

② K単原子層が形成すれば，特有の表面プラズモンが観測されるかもしれない。

③ K単原子層の気体原子・分子に対する化学反応性

このような予想のもとにSi(100)(2x1)-H表面に様々な θ_K のKを蒸着させて，主としてEELS，LEEDの観測を行う。

第 II 章 実 験

II . 1 超 高 真 空 装 置

実験は，図II.1に示すような超高真空チェンバを用いて行った。チェンバは，二段に分れており，上段には，LEED測定用阻止電場型分光器(RFA)，AES測定用球面偏向静電型分光器(SDA)，TDS測定用四重極質量分析計(QMS)等の分析装置に加え，Bayard-Alpert型電離真空計(B-Aゲージ)，気体導入用ドーザー，試料清浄化用イオン銃，K原子蒸着源が設置されている。チェンバ下段には三重の磁気シールドに囲まれたEELS測定用高分解能電子分光器が設置されている。

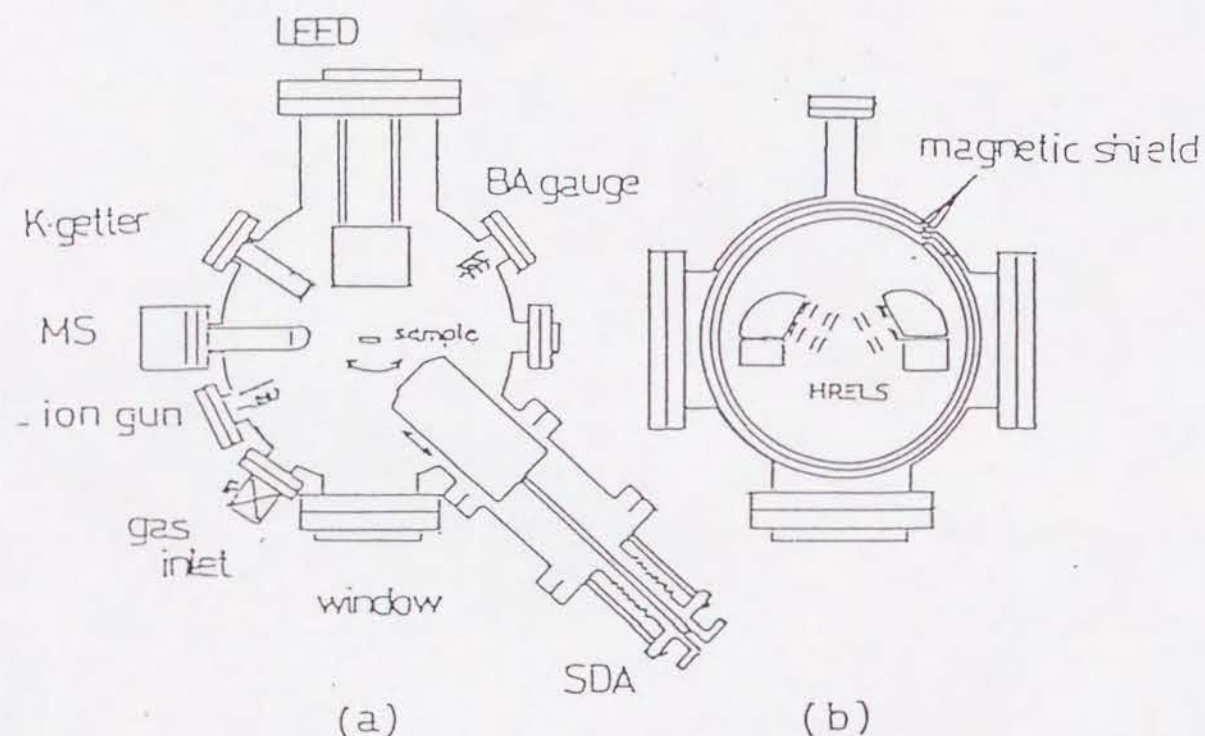
真空排気系は，排気速度340 l/sのスパッタイオンポンプ，140 l/sのターボ分子ポンプ，2000 l/sのチタンサブリメーションポンプ，補助排気系用ロータリーポンプ，ソーブションポンプからなっている。200 °C，40時間のベーキング後の到達真空度は $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torrであった。

2.1 EELS

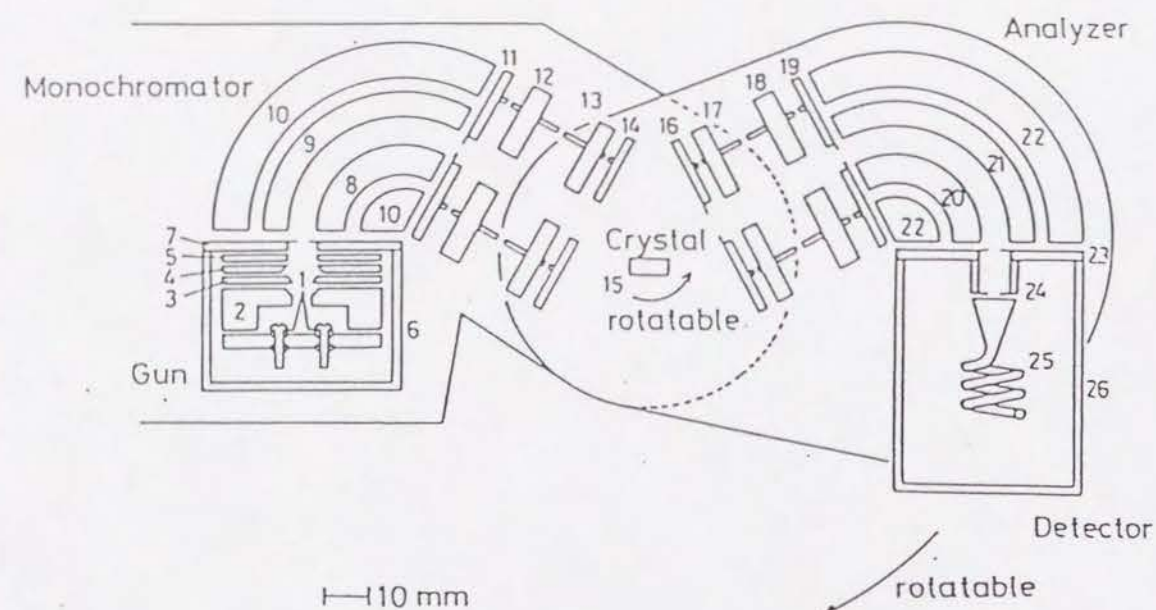
本研究に用いたEELS用電子分光器の構成を図II.2に示す。モノクロメータ、アナライザとも127° 静電偏向型電子エネルギー分析器(CDA)からなっている。いわゆるシングルパス型である。タングステンフィラメントで発生した熱電子をモノクロメータを通して単色化し、電子レンズで加速、収束して試料表面に入射する。反射してきた電子のエネルギーをアナライザで分析する。入射電子は試料表面で様々な励起〔例えば、吸着種の基準振動励起、プラズモン励起、バンド間遷移等〕を引き起こし、その結果エネルギーを損失する〔21〕。従って反射してきた電子のエネルギーを測定することにより試料表面に関する様々な情報を得ることができる。EELS測定用のブロックダイアグラムを図II.3に示す。

本研究に用いたEELS測定条件の一例を挙げると入射電子エネルギー $E_p = 4.4 \text{ eV}$, 入射電流 $I_p = \sim 150 \text{ pA}$, 分解能(半値幅: FWHM) $90 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$, 入射角は表面垂直方向から測って 60° である。

EELSの励起機構は、双極子散乱機構、衝突散乱機構に大別される。双極子散乱は入射電子と双極子場との長距離相互作用によるもので、入射電子は鏡面

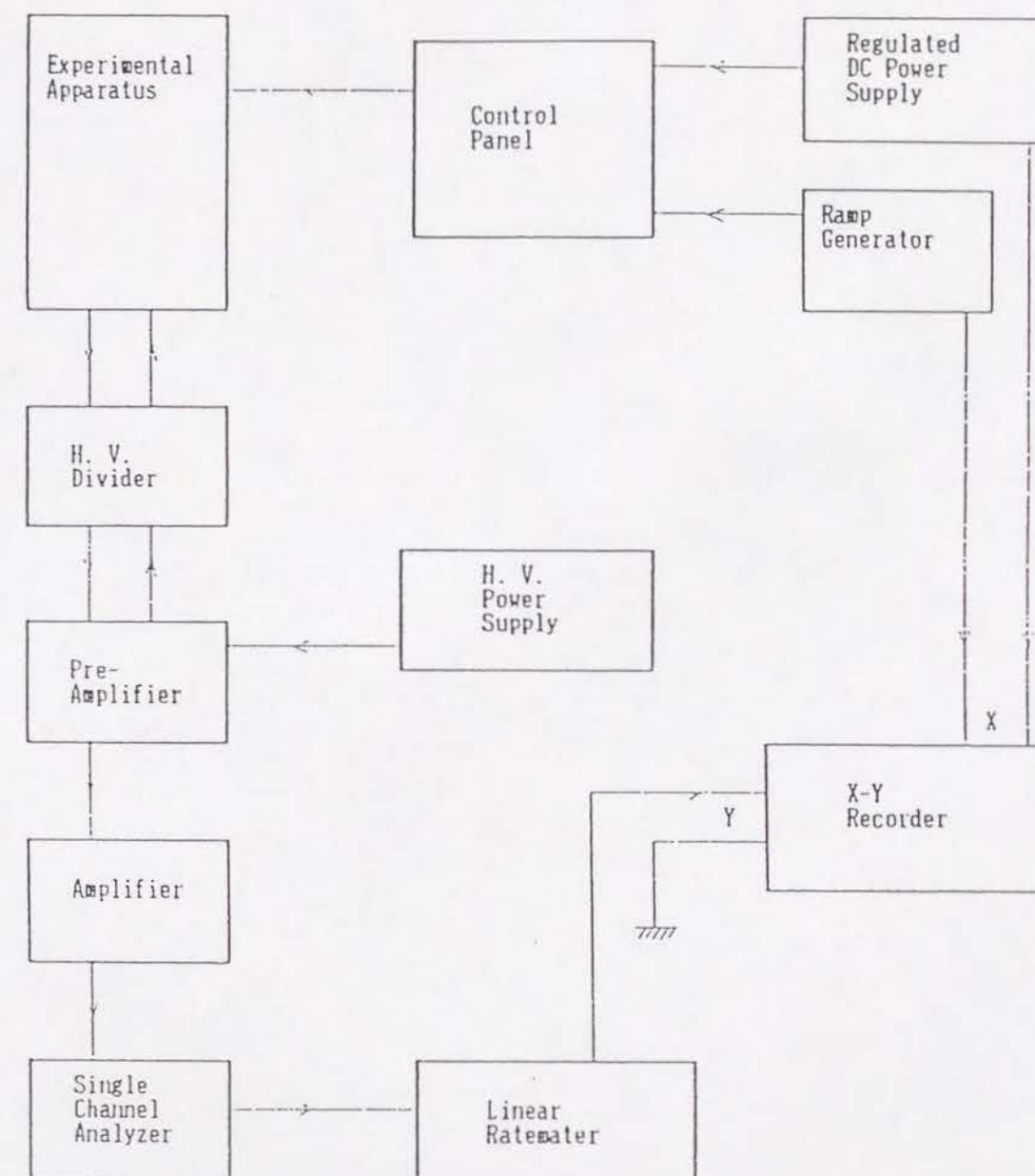


II.1 超高真空装置(a)上段、(b)下段



電子銃	1. フィラメント	2. リフレクター	3. アノード
	4. 偏向 (Y)	5. 偏向 (X)	6. 電子銃容器
	7. スリット		
単色器	8. 127° in	9. 127° out	10. 127° 容器
加速レンズ	11. スリット	12. 偏向 (X)	13. 偏向 (Y)
	14. レンズ出口 (GND)		
試料	15.		
減速レンズ	16. レンズ入口 (GND)	17. 偏向 (Y)	18. 偏向 (X)
	19. スリット (掃引)		
分析器	20. 127° in	21. 127° out	22. 127° 容器
検出器	23. スリット	24. ゴースト除去スリット	
	25. 2次電子増倍管	26. 検出器容器	

II. 2 EELS測定用高分解能電子分光器



II. 3 EELS測定用ブロックダイアグラム

反射方向に強く散乱される。衝突散乱は入射電子と表面原子の原子ポテンシャルとの短距離相互作用によるもので、入射電子は等方的に散乱される。散乱機構を調べる場合、アナライザを非鏡面方向に回転して散乱電子の角度分布を測定する。

2.2 LEED

数10から数100eV程度のエネルギーをもつ電子のドブロイ波長は 1 \AA 程度で結晶の格子定数と同じオーダーである。このような電子が結晶に入射した場合結晶格子により回折される。入射電子と結晶の価電子などとの間の非弾性散乱のため入射電子の結晶中の脱出深度は数原子層である。このためLEEDは表面近傍の結晶構造を調べる手段として有力である。

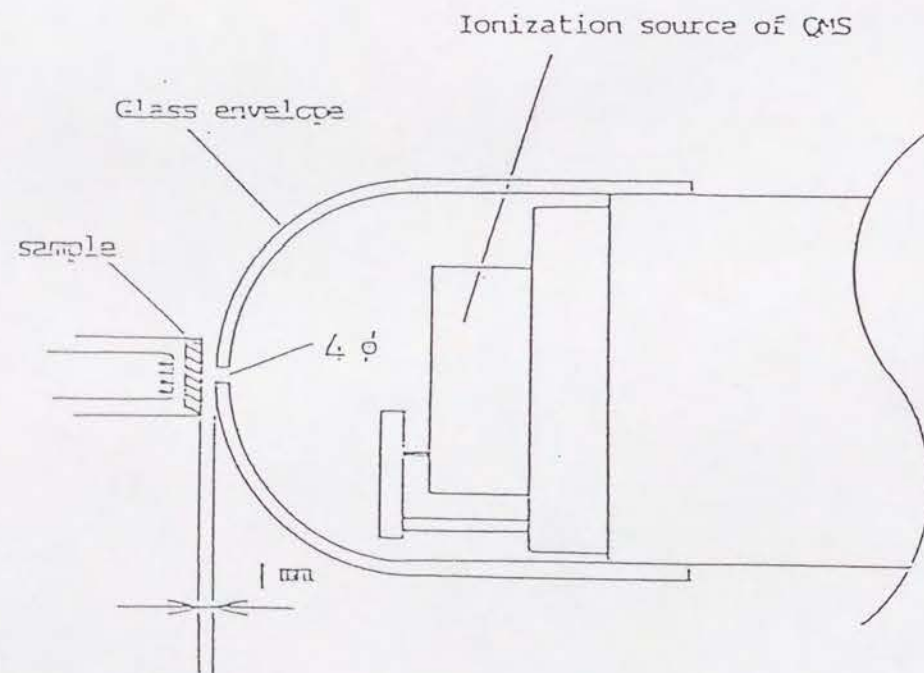
本研究では、阻止電場型分析器(RFA)を用いて行った。測定条件は入射電子エネルギー $E_p = 50 \sim 100\text{ eV}$ 、入射電流 $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{A}$ である。結果は目視により観測し、確認および記録としてASA 3000ポラロイドフィルムを用いて写真撮影も行った。

2.3 TDS

TDSは、試料を温度コントローラーによって一定の昇温速度で加熱し、表面から脱離してくる分子や原子を4重極質量分析計(QMS)で分析することにより行う。EELSでは、静的な情報しか得られないが、TDSでは動的な情報を得ることができる。4重極質量分析計は、感度を上げるため試料に近づけ、イオン化室の部分が試料から2cm程度にあるようにした。バックグラウンドからのガスの混入を抑えるため、パイレックスガラスのカバーを取付けてある。カバーの前面には直径4mmの穴が開けてあり、この穴を試料表面から約1mmに近づけて試料表面から脱離してくる粒子のみを測定した[図II.4]。実験に用いた昇温速度は8 K/sである。

2.4 AES

高エネルギーの電子線やX線を固体に照射すると内殻の電子がたたき出されて、ホールができる。その緩和過程として特性X線が発生する場合と電子が放出される場合とがある。この放出される電子をオージェ電子という。オージェ電子のエネルギーは、原子に固有のもので入射電子やX線のエネルギーに



II.4 TDS測定の設定

はよらない。このため、表面の組成分析には有力な手段である。

本研究では、入射電子エネルギー 1.5keV 、入射電流 $\sim 0.5\mu\text{A}$ を用いた。AES 電子のエネルギーの測定は球面偏向型分析器 (SDA) で行った。一般に、AES 電子による信号は二次電子放出によるバックグラウンドのため判別しにくい。そのため、偏向電圧に正弦電圧を重ねし、ロックインアンプで位相検波することにより行う。

2.5 $\Delta\phi$ (仕事関数変化)

一般に、固体内から電子を真空中に放出させるための最低必要なエネルギーを仕事関数という。この値は、固体表面の電子状態に強く依存するので、吸着による変化 (仕事関数変化: $\Delta\phi$) を調べることで、固体表面の情報を得ることができる。

本研究では、 100eV 程度の入射電子を用いて、試料からの二次電子の立上りを 2.4 で述べた SDA を用いて測定した。

II. 3 試料調整

3.1 単結晶試料

用いた試料はSi(100)面でBドープのp型，比抵抗は $3000\ \Omega\ \text{cm}$ である。大きさは， $7 \times 8 \times 0.1\ \text{mm}^3$ である。試料清浄化は，イオン銃を用いてネオンをイオン化し表面をスパッタリングする Ne^+ ボンバード($500\ \text{eV}$, $50\ \mu\text{A}$)，その後試料を $1150\ \text{K}$ で焼きなます操作を繰り返すことにより行う。試料の加熱は，試料の裏側に設置されているタングステンフィラメントによる輻射および電子衝撃により行う。不純物として代表的なものは炭素である。EELSでは，約 $100\ \text{meV}$ にSi-Cの伸縮振動によるロスが観測される。EELSによりこのロスが観測されないことで清浄化を確認した。また，LEEDによる明瞭な 2×1 パターンの確認，AESによる確認も行った。このようにして作製した清浄表面は数時間から1日で真空槽に残留する水により汚染されてしまう。測定直前に $1150\ \text{K}$ に加熱することにより除去した。

3.2 Si(100)-K表面

カリウムは市販のディスペンサー(SAES ゲッター社)を通電加熱することにより行った。ディスペンサーと試料との距離は約 $2\ \text{cm}$ である。蒸着時に発生するガスを抑えるため十分なガスだしを行い，真空度を $2 \times 10^{-10}\ \text{Torr}$ 以下に抑えた。また，蒸着前には1分間の予備加熱を行い蒸着量の再現性を高めた。蒸着量は，ディスペンサーに流す電流を一定にし蒸着時間でコントロールした。K原子の表面被覆度 θ_K は，従来の研究で述べた2段吸着モデルに基づいて室温飽和吸着を $\theta_K = 1$ として，TDSのピーク面積から見積もった。

3.3 Si(100)(2x1)-H表面

Si(100)(2x1)清浄表面を水素分子に露出しても表面の水素化は起こらない。 $2000\ \text{K}$ に白熱したタングステンフィラメントを用いて水素分子を解離し原子状水素にして水素化を行った。解離の効率を上げるためにタングステンフィラメントを気体導入用ドザーの直前に設置した。この条件で，水素 $10\ \text{L}$ の露出によりSi(100)(2x1)-H表面を作製できた。EELS，LEED及びTDSによりこの表面の完成を確認した。

本研究に用いた気体試料は酸素と水素である。真空槽内への導入はバリアブルリークバルブを通じて行い、露出は気体ドーザーを用いて行った。気体試料の露出量は、気体試料の圧力を時間積分することにより表す。単位は $1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \times 1 \text{ sec} = 1 \text{ L}$ [ラングミュア] である。水素の露出については3.3で述べたようにタングステンフィラメントを用いて行った。この場合タングステンフィラメントの輻射により試料温度が $\sim 400 \text{ K}$ まで上昇する。 $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-K}$ 表面の場合、温度上昇によりKの脱離が起こり表面の組成が変化してしまう。そのためドーザーから離して露出した。この場合効率が下がり、同じ条件で $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 表面を露出した場合は200Lの露出で $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$ 表面が出来上がる。水素原子の被覆率 θ_{H} は、 $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$ ($\theta_{\text{H}} = 1$) を基準にしてTDSのピーク面積から見積もった。

尚、導入系内壁での化学反応による不純物の増加を避けるため、導入系内に1日以上放置した気体は実験に用いないようにした。

第 III 章 結果と考察

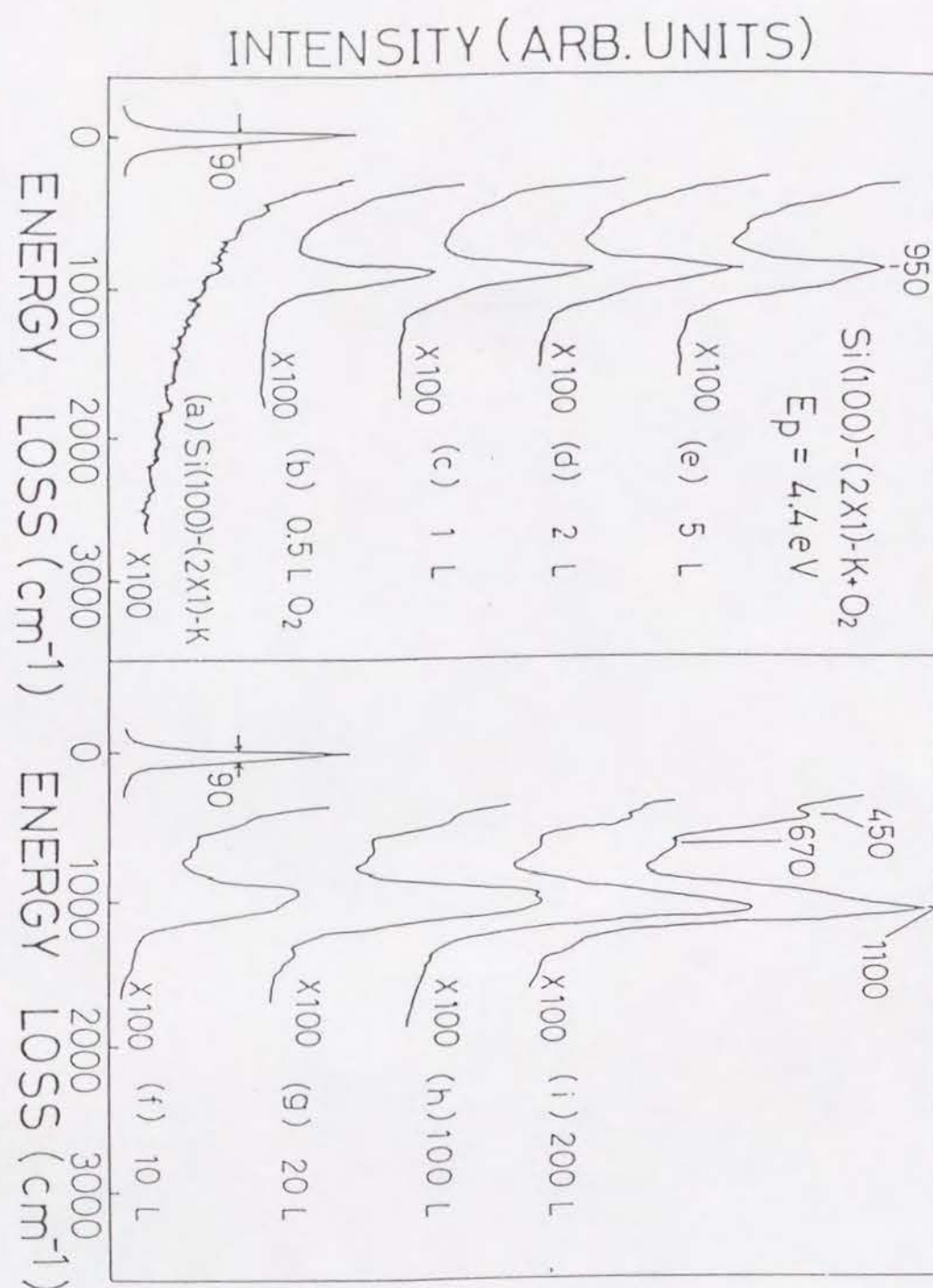
III. 1 $\text{Si}(100)\text{-K}$ 表面の反応性

まず始めに、 $\text{Si}(100)\text{-K}$ 表面と酸素との相互作用について述べる。K修飾により酸素の吸着が清浄表面に比べ大幅に促進されることを見出した。その機構や、K原子の被覆率 θ_{K} を変化させて調べた結果等を議論する。次に、 $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-K}$ 表面と原子状水素との相互作用について述べる。最後に、それぞれについてのまとめと $\text{Si}(100)\text{-K}$ 表面の反応性について言及する。

1.1 $\text{Si}(100)\text{-K}$ 表面と酸素との相互作用

1.1.1.A $\theta_{\text{K}} \leq 1$ での酸化反応

図 III.1 は、 $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-K}$ ($\theta_{\text{K}} = 1$) 表面を酸素分子に露出していったときのEELSスペクトルである。図 III.1(a) は、 $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-K}$ 表面のEELSスペクトルである。特徴的なのは $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ まで連続的



III.1 Si(100)(2x1)-K表面を酸素に露出していったときのEELSスペクトル

なロスが観測されることである。このようなロスはSi(100)(2x1)清浄表面では観測されず、また、酸素分子の露出[図III.1(b)]や冷却した場合には消失する。Entaらの光電子分光実験やIshidaらのバンド計算によると表面の電子状態は半導体的である[14, 16]。従って、この連続的なロスは、表面準位間の電子遷移が電子-格子間相互作用で広がったものであると同定した[22]。しかしながら、最近の光電子分光[17]やSTS(Scanning Tunneling Spectroscopy)[23]による研究によれば、部分的に占有された金属的な表面準位の存在が報告されている。これより、この連続的なロスは、部分的に占有された表面準位におけるバンド内励起即ち電子・正孔対励起によるものとも考えられる[24]。Si-Kの伸縮振動モードのロスエネルギーが 111 cm^{-1} であると計算により見積もられているが[25]、EELSの底辺分解能が $\sim 300\text{ cm}^{-1}$ あるので実測されなかった。

1 L以下の露出量に対して 950 cm^{-1} にロスピークがひとつ観測された[図III.1の(b), (c)]。露出量を増やしていくと $450, 670, 1100\text{ cm}^{-1}$ に3本のロスピークが強度を増し、一方 950 cm^{-1} のピークは 1100 cm^{-1} のピークにより隠れていく[図III.1の(d)~(i)]。非鏡面反射方向のEELS測定から全てのピークは双極子散乱機構により励起されている。 $450, 670, 1100\text{ cm}^{-1}$ に観測される3本のロスピークは各々SiOSi種の

面外変角，対称伸縮，反対称伸縮振動と同定される[7,8]。仕事関数変化の測定から，1 Lの露出で仕事関数は極小 ($\Delta\Phi \sim -0.5 \text{ eV}$) になりその後露出量の増加に伴ない100 Lで $\Delta\Phi \sim +0.4 \text{ eV}$ まで増加する。また，LEEDの観察では1 Lでは明瞭な2x1パターンが観測されるが，露出量が増えるにつれてバックグラウンドが増加しLEEDスポットの強度は相対的に弱くなっていく。以上の実験結果から，酸素1Lの露出によりNEA構造[13]が形成されていること，1Lの露出量を境にして酸化の過程が2段階であることがわかる。

950 cm^{-1} のロスピークの帰属について考える。Arマトリックス単離法を用いたアルカリ金属酸化物のラマンスペクトル及びRu(0001)面上のK多層膜への酸素吸着等の分光学的データ[表III.1]と比較してみる。K-O伸縮振動は，307-502 cm^{-1} に観測されている。950 cm^{-1} とは，かけ離れている。ペロオキサイドのO-O伸縮振動は，730-932 cm^{-1} に観測されている。従って，950 cm^{-1} のロスピークはそれに帰属されるかもしれないが，次に上げる理由からこの帰属には消極的である。

(1) O-O伸縮振動であるとする K-O伸縮振動が観測されるはずである。300~500 cm^{-1} の範囲について鏡面反射方向・非鏡面反射方向でEELS測定を行ったがこれによるロスピークは観測されなかった。

K-O伸縮振動 (cm-1)		引用文献
KO ₂ (Ar-matrix)	307	[1]
K ₂ O ₂ (Ar-matrix)	384	[1]
K ₂ O (Ar-matrix)	502	[1]
O ₂ /Ru(0001)-K	240	[2]
O-O伸縮振動 (cm-1)		
superoxide-like Ia	1130-1195	[3]
Ib	1075-1122	[3]
peroxide-like IIa	800-932	[3]
IIb	790-884	[3]
C-O伸縮振動 (cm-1)		
gas	2100	
CO/metal surface	1600-2150	[4]
CO ₃ ²⁻ 基準振動(cm-1)		
ν_1	1063	[5]
ν_2	879	[5]
ν_3	1415	[5]
ν_4	680	[5]
CO ₃ ²⁻ /Ru(0001)-K	1450	[6]
	1100	[6]

引用文献

- [1] R. R. Smardzewski and L. Andrew, J. Chem. Phys. 57, 1327 (1972); R. C. Spiker, Jr, L. Andrew, J. Chem. Phys. 58, 713 (1973).
- [2] R. A. dePaolo, F. M. Hoffmann, D. Heskett, and E. W. Plummer, J. Chem. Phys. 87, 1361 (1987).
- [3] R. D. Jones, D. A. Summerville, and F. Basolo, Chem Rev. 79, 139 (1979).
- [4] T. N. Rhodin and J. W. Gadzuk, The Nature of The Surface Chemical Bond edited by T. N. Rhodin and G. Ertl (Nort-Holland, New York, 1979). p. 113.
- [5] G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (Van Nostrand, New York, 1945).
- [6] J. Paul, F. M. Hoffmann, and J. L. Robbins, J. Phys. Chem. 92, 6967 (1988).

表III.1 本研究に関連した分光学的データ

(2) 後で述べるように， K_2O_2 のK-O伸縮振動は十分な強度で $\sim 340\text{ cm}^{-1}$ に観測されている。これから， K_2O_2 のK-O伸縮振動も十分な励起断面積をもっていると類推される。

(3) K_2O_2 の酸化物層が形成されているとすると明瞭なLEEDパターンは，観測されないと予想される。

従って， 950 cm^{-1} のロスピークはSiとO原子との結合によるものであると考えられる。Si原子の直上に吸着したO原子によるSi-O伸縮振動モード[6,7]，一層目と二層目のSi原子の橋架け位置に吸着したO原子によるSiOSi種の反対称伸縮振動モード[7,8]の二つが考えられるが，前者の方がより適切であると思われる。理由は，次の通りである。

(1) SiOSi種の形成は，Si-Si結合をO原子が切断して潜り込むことにより起こる。この場合，SiOSi種の面外変角振動モード，対称伸縮振動モードと反対称伸縮振動モードの3本のロスピークが観測されるはずである。実際に観測されるのは1本である。双極子散乱の励起断面積は $\text{Im}[-1/\epsilon_s(\omega)]$ により表される表面損失関数に比例する。ここで $\epsilon_s(\omega)$ は，表面層の誘電関数である[Appendix1 参照]。多結晶 SiO_2 の光学的データから得られる誘電関数と比較した場合[26]，反対称伸縮振動モードが十分な強度で観測されるならば，残りの二つの振動モードも観測されるはずである。実際は，そうっていない。

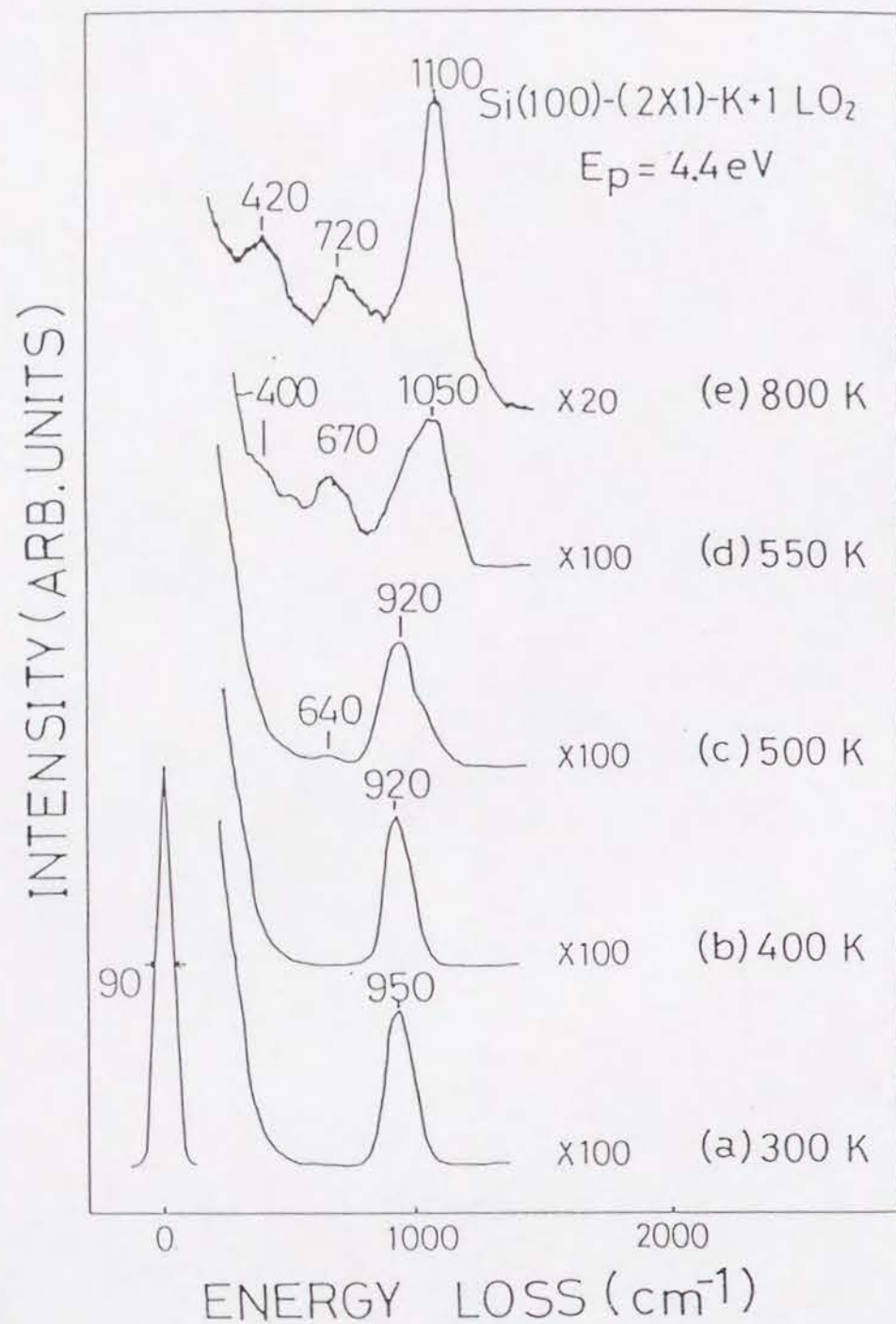
(2) SiOSi種の形成はSi-Si結合の切断により結晶格子の歪みを伴う。この場合明瞭な 2×1 LEEDパターンは観測されないと思われる。

(3) この酸素の吸着位置はダイマール列上に吸着したKよりも下であり，電気二重層の考え方で，仕事関数が $\text{Si}(100)(2\times 1)$ -K表面よりもさらに減少する実験結果を説明できる。

更にこの帰属は図III.2により確かめられる。

図III.2はNEA構造を加熱したときのEELSスペクトルの変化である。500Kまで加熱するとスペクトルに変化が生じる。新たなロスピークが， 640 cm^{-1} に観測される。 950 cm^{-1} のロスピークは 920 cm^{-1} にシフトし，また高波数側に裾野をもつようになる[図III.2(c)]。 640 cm^{-1} のロスピークはSiOSi種の対称伸縮振動また 920 cm^{-1} の裾野はSiOSi種の反対称伸縮振動によると帰属される。550Kまで加熱すると $\sim 400, 670, 1050\text{ cm}^{-1}$ にロスピークが観測される[図III.2(d)]。 $950(920)\text{ cm}^{-1}$ のロスピークは， 1050 cm^{-1} のロスピークの低波数側に隠れてしまう。800Kまで加熱すると， $420, 720, 1100\text{ cm}^{-1}$ にSiOSi種に特有の3本のロスピークが観測される[図III.2(e)]。以上の結果は，第一層のSi原子の直上に吸着したO原子が，加熱によりSi-Si結合を切断して潜り込みSiOSi種を形成したことを示している。

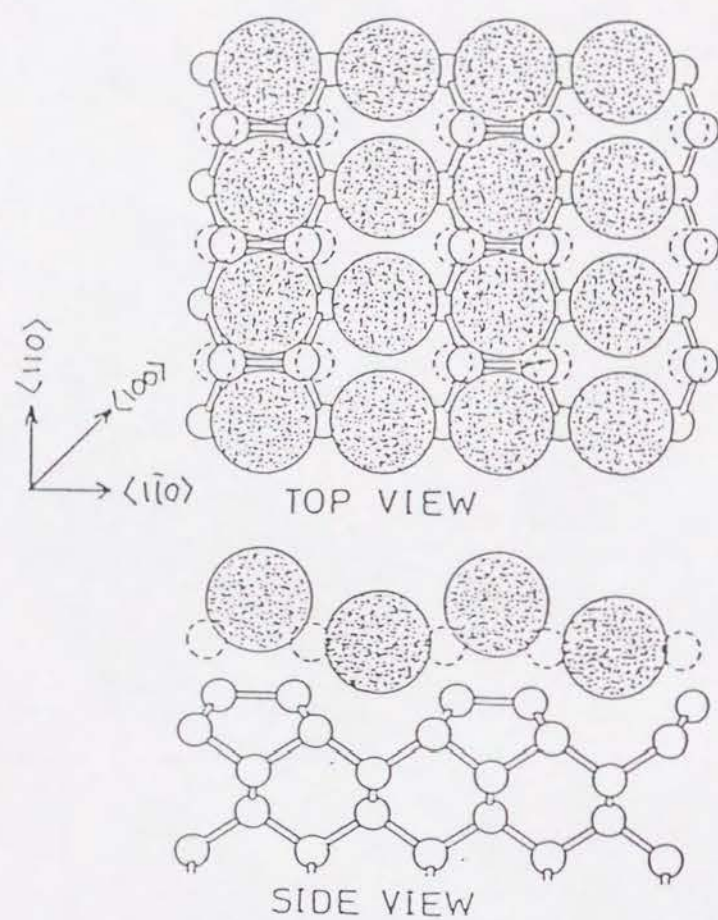
Abukawaらは，X線光電子回折法(XPD)を用いて



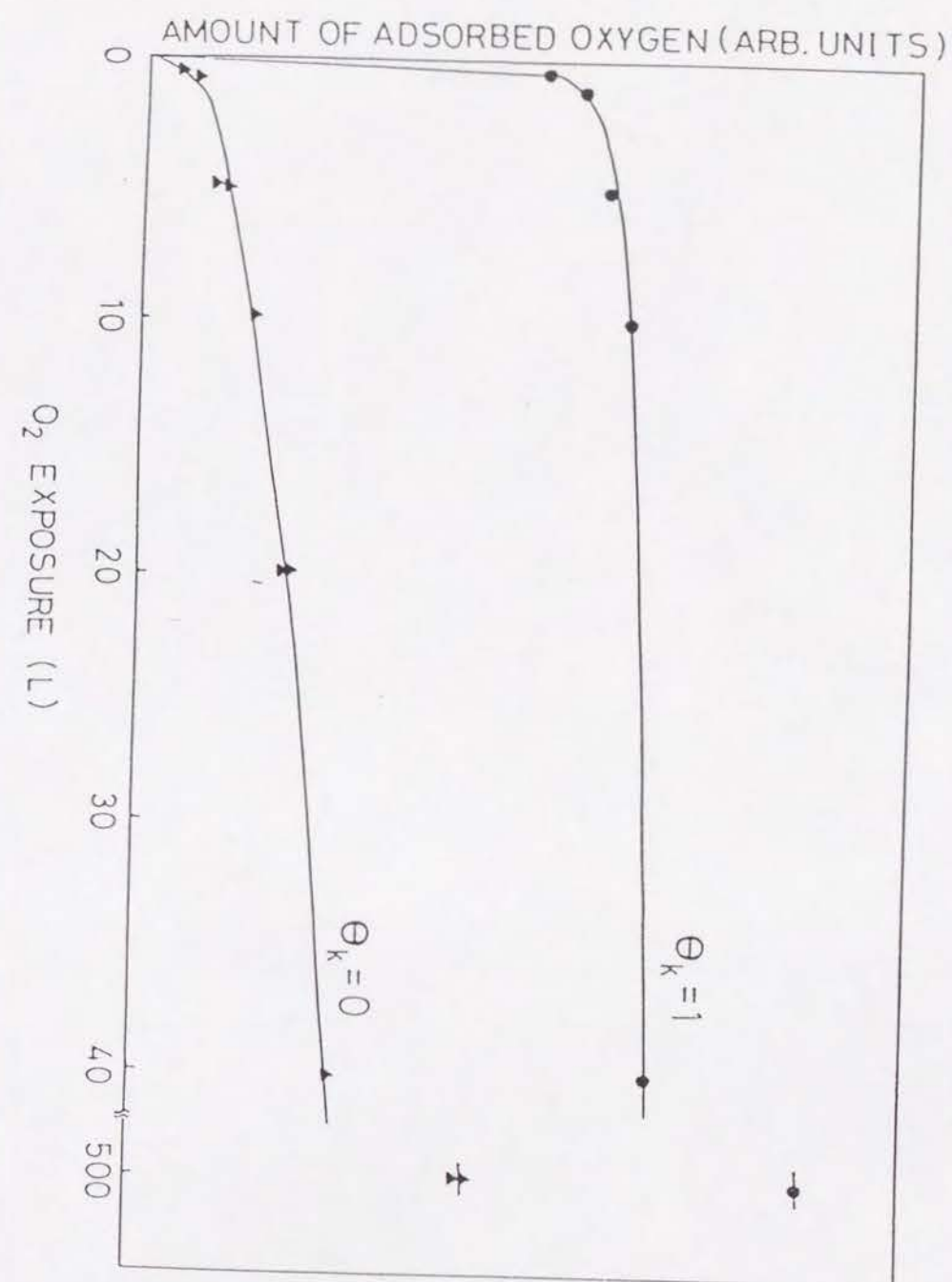
III.2 Si(100)(2x1)-K/O₂(1 L)のEELSスペクトル (加熱変化)

Si(100)(2x1)-K/O NEA 構造のモデルを提案している [27]。それによれば、酸素原子は、第一層 Si 原子の直上位置にある [図 III.3]。これは、本研究の EELS 結果と一致している。Mitchellら [28]、Nishigakiら [29] は、表面でカリウム酸化物が生成していると報告している。両グループの結論は、K 原子から O 原子への電荷の移動を示す実験結果に基づいている。しかしながら、基板の Si 原子を通した電荷移動とも解釈できる。本研究の EELS 結果から、K-O 結合の存在は、否定されるのではないかとと思われる。

図 III.4 は、Si(100)(2x1)-K ($\theta_K = 1$) 修飾面および Si(100)(2x1) 清浄表面に対する酸素のアップテイクカーブである。酸素は、酸素分子としてではなく SiO として脱離するので吸着量は SiO の脱離による TDS ピークの面積から見積もっている。図 III.4 は、K 原子を前吸着することで酸素の吸着が大幅に促進されることを示している。K 修飾面に対する酸素の初期吸着確率は清浄表面のそれと比較して ~10 倍大きいことが 2 本のカーブの立上がりの傾きを比較することによりわかる。酸素分子 ~1 L の露出で NEA 構造が形成される。Abukawaらのモデル [27] に基づくと酸素原子の表面被覆率は $1 (6.8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2)$ である。300 K の酸素分子 1 L の露出では、 $3.6 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 個の酸素分子が表面に到達する。[酸素原子で



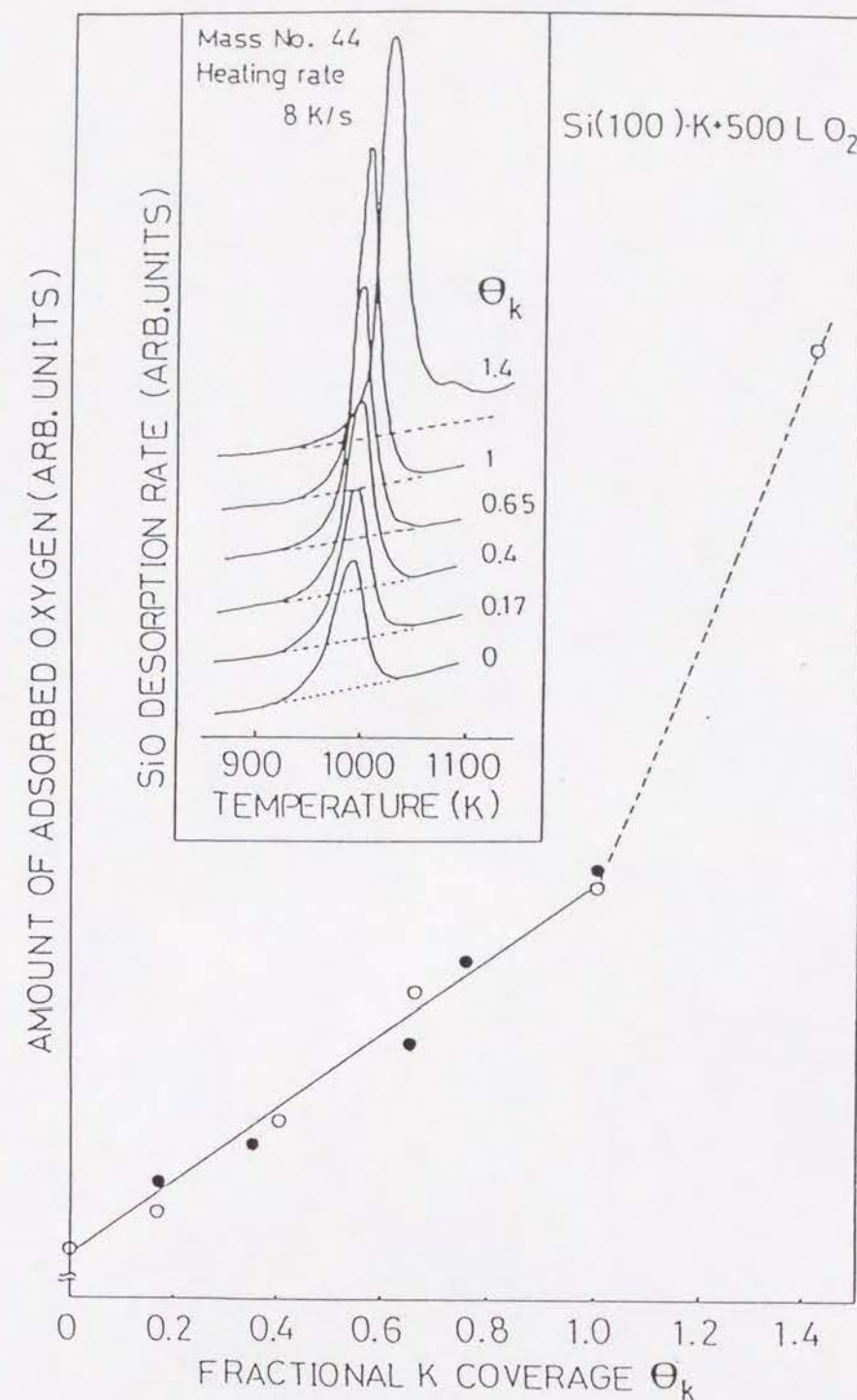
III. 3 NEA構造



III. 4 酸素のアップテイクカーブ

は，この2倍になる。]これから，吸着確率を計算すると $\sim 1(0.94)$ となる。分子線を用いた研究では[30]，Cs修飾Si(100)表面($\theta_{cs} = 0.9$)に対する吸着確率は ~ 0.8 と測定されており，本研究の結果とほぼ一致している。酸素の露出量が1Lを超えるとアップテイクカーブの傾きは緩やかになり清浄表面に対するそれと同程度になる。以上の結果は，酸素吸着の促進は主として初期吸着確率の大幅な増大と関係していることを示している。

図III.5は，吸着酸素量のK表面被覆率 θ_K 依存性を表している。酸素の露出量は500Lで一定にしてある。図III.5の挿入図は，様々なK表面被覆率で修飾したSi(100)面($\theta_K = 0 \sim 1.4$)を500Lの酸素に露出したときのSiOのTDSスペクトルである。 $\theta_K = 1.4$ に対応するTDSスペクトルは，高温側まで裾野を引いているので，酸素吸着量の見積もりは他のスペクトルと同様のバックグラウンドを仮定して1100K以下の部分の面積で行った。 $\theta_K \leq 1$ では，酸素の吸着量は θ_K に線形である。Starnbergらは[31]， $\theta_K = 0.5$ をしきい値として，それ以下では酸化の促進はみられないがそれ以上では酸化の促進が起きると報告している。しかしながら，そのようなしきい値は見出されなかった。この比例関係はK原子近傍で局所的に仕事関数が下がり，それと関係して酸化が促進されることを示していると思われる。 $\theta_K = 1$ でしきい値

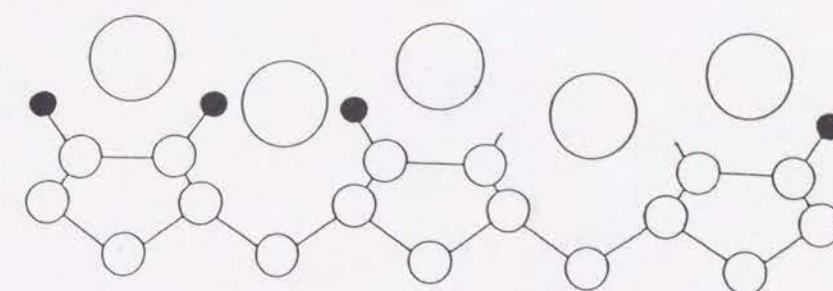


III.5 酸素吸着量の θ_K 依存性

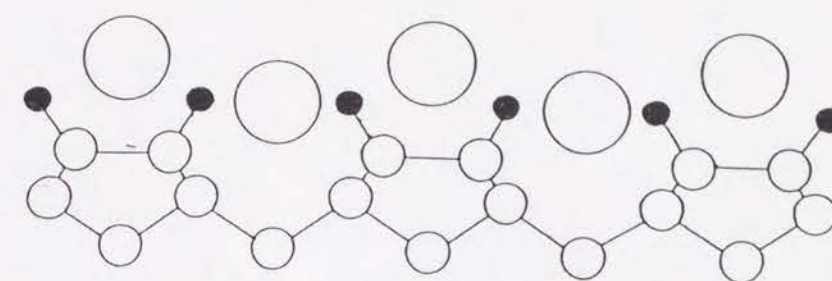
が観測されているのは，そこを境にして酸化の機構が異なることを意味している。 $\theta_K > 1$ での酸化の機構はⅢの1.1.Bで述べる。

以上の結果をまとめると， $\theta_K \leq 1$ においてKにより修飾された領域の酸化は図Ⅲ.6に示されるように2段階で進行する。第一段階では，表面に到達した酸素分子はK原子近傍のSi原子の直上位置に解離吸着する。第二段階は直上位置の酸素原子がSi-Siバックボンドを切断してSiOSi種を形成する。[第二段階として酸素分子がSi-Siバックボンドと直接反応を起こす過程も考えられる。]第一段階の反応に比べ，第二段階の反応は遅い。K原子からSi-Si結合の反結合性準位への電荷移動により，Si-Si結合が弱くなり酸素による結合の切断は促進されると思われるが，この系において電荷移動および結合の弱体化の証拠は得られていない。しかし，Y原子により修飾されたSi(100)表面では観測されている[32]。K原子の無い領域では清浄表面と同様に反応が進むと思われる[7,8]。

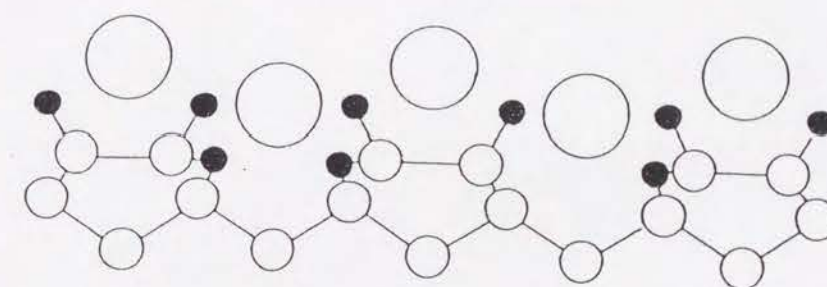
酸素分子は次のように解離吸着する。①酸素分子は表面と相互作用して運動エネルギーを失う②酸素分子のアフィニティレベル（最低非占有軌道 $1\pi_g^*$ に対応する）に基板電子の電荷移動が起こり O_2^- が形成されこれを前駆状態として解離する。アフィニティレベルのエネルギーは分子のイオン化エネルギーI



(a) 0.5 L O_2



(b) NEA



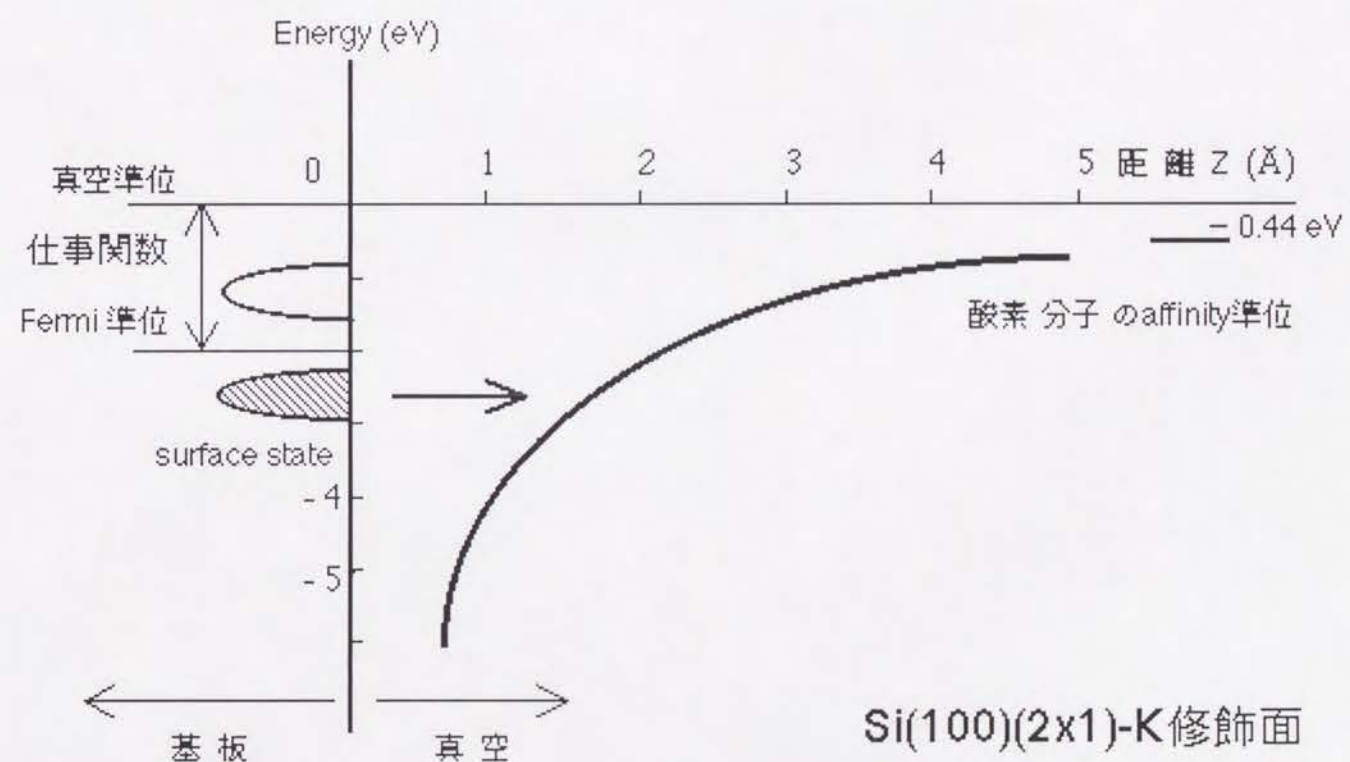
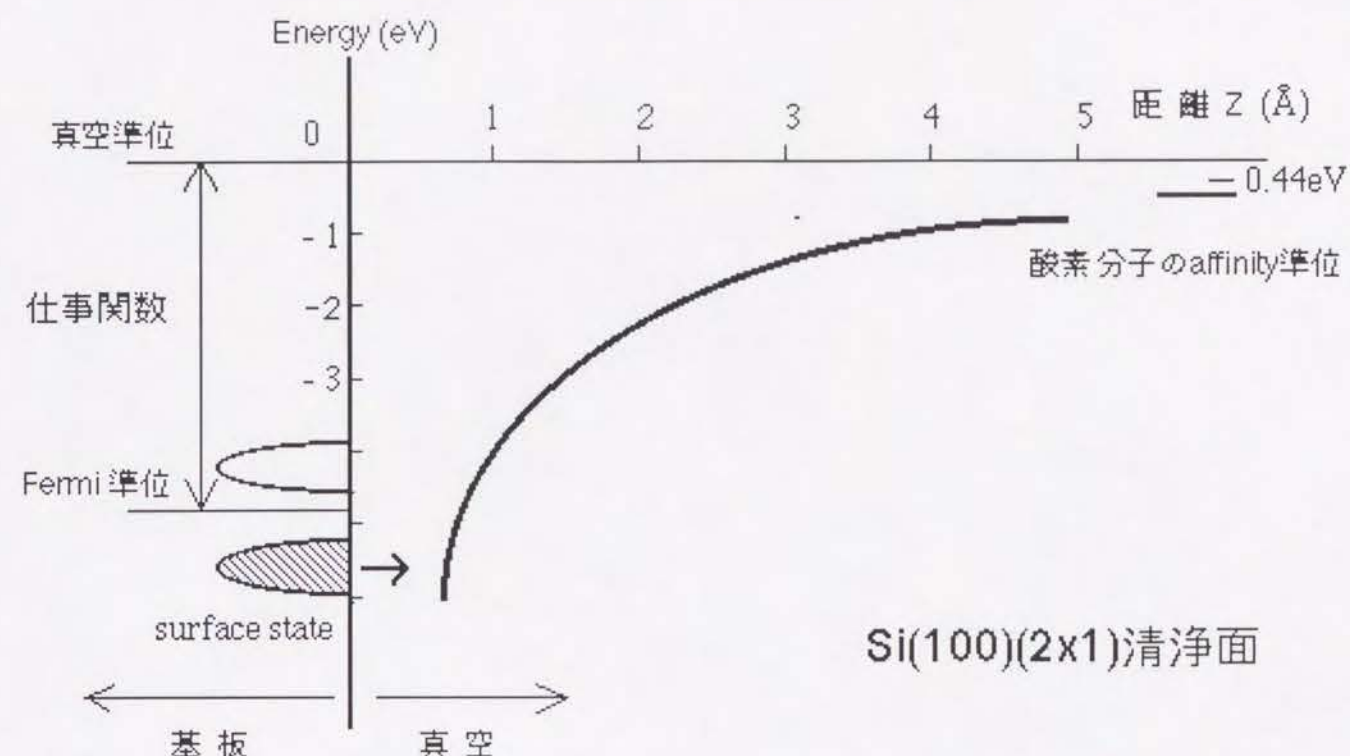
(c) >1 L O_2



Ⅲ.6 Si(100)(2x1)-K表面の酸化過程

と同じ軌道内で電子対を形成したとき生じるクーロン反発エネルギー U を用いて $-I+U$ と表される。①の過程では室温の酸素分子の持っている運動エネルギーは $\sim 30 \text{ meV}$ 程度で，半導体的電子構造を持つと考えられている $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-K}$ 表面では，表面準位間の電子励起を起こすほどの大きさではなく，基板の格子振動励起また分子内の回転振動励起による損失過程が主となると考えられる。②は，この反応において最も重要な過程で，律速過程であると考えられる。アフィニティレベルは表面から無限遠方で真空準位から測って -0.44 eV [33] であり，その値から，酸素分子が表面に近づくとつれ，基板と O_2^- との間に働く鏡像効果のために図 III.7 のように基板と酸素分子との距離の逆数に比例して減少する。基板との距離が小さくなると表面との相互作用によりアフィニティレベルは幅を持つようになる [33, 34]。アフィニティレベルが減少してフェルミ準位を交差する付近で基板からの電荷移動で O_2^- を形成する。従って，アフィニティレベルとフェルミ準位との位置関係は重要な因子となる。

以上の考えを基にして， $\text{Si}(100)\text{-K}$ 表面の酸素吸着について考えてみる。変調分子線反応散乱法をもちいた研究では [35]，酸素分子の $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 清浄表面にたいする初期吸着確率は非常に小さく (~ 0.1)，一方酸素原子のそれは 1 である。K 修飾



III.7 酸素分子のaffinity準位のZ依存性

で見られた初期吸着確率の増大は、酸素分子の解離確率の増大すなわち②の過程において電荷移動が起こりやすくなったことを表している。図Ⅲ.7に戻って考えればK修飾面では清浄面に比べて仕事関数が減少しフェルミ準位は上昇している。(仕事関数は、それぞれSi(100)(2x1)面では4.9eV, Si(100)(2x1)-Kでは~2eVであり、フェルミ準位は真空レベルから測ってそれぞれ、-4.9, ~-2eVの位置にある。)アフィニティレベルとフェルミ準位との交差、すなわち電荷移動は清浄面に比べると基板からより遠方で起こる。基板と酸素分子とが相互作用している時間が長くなり電荷移動の起こる確率が増大し、初期吸着確率が増大することが理解される。この様子は、表面からの波動関数のしみだしという観点からも同様にして理解される。すなわち仕事関数を ϕ として表面をjelliumと仮定すると、真空側での波動関数は $\sim \exp(-\sqrt{\phi} z)$ という形をもつ。仕事関数 ϕ が小さい方がより真空側にしみだしており、遷移確率も大きくなると考えられる。

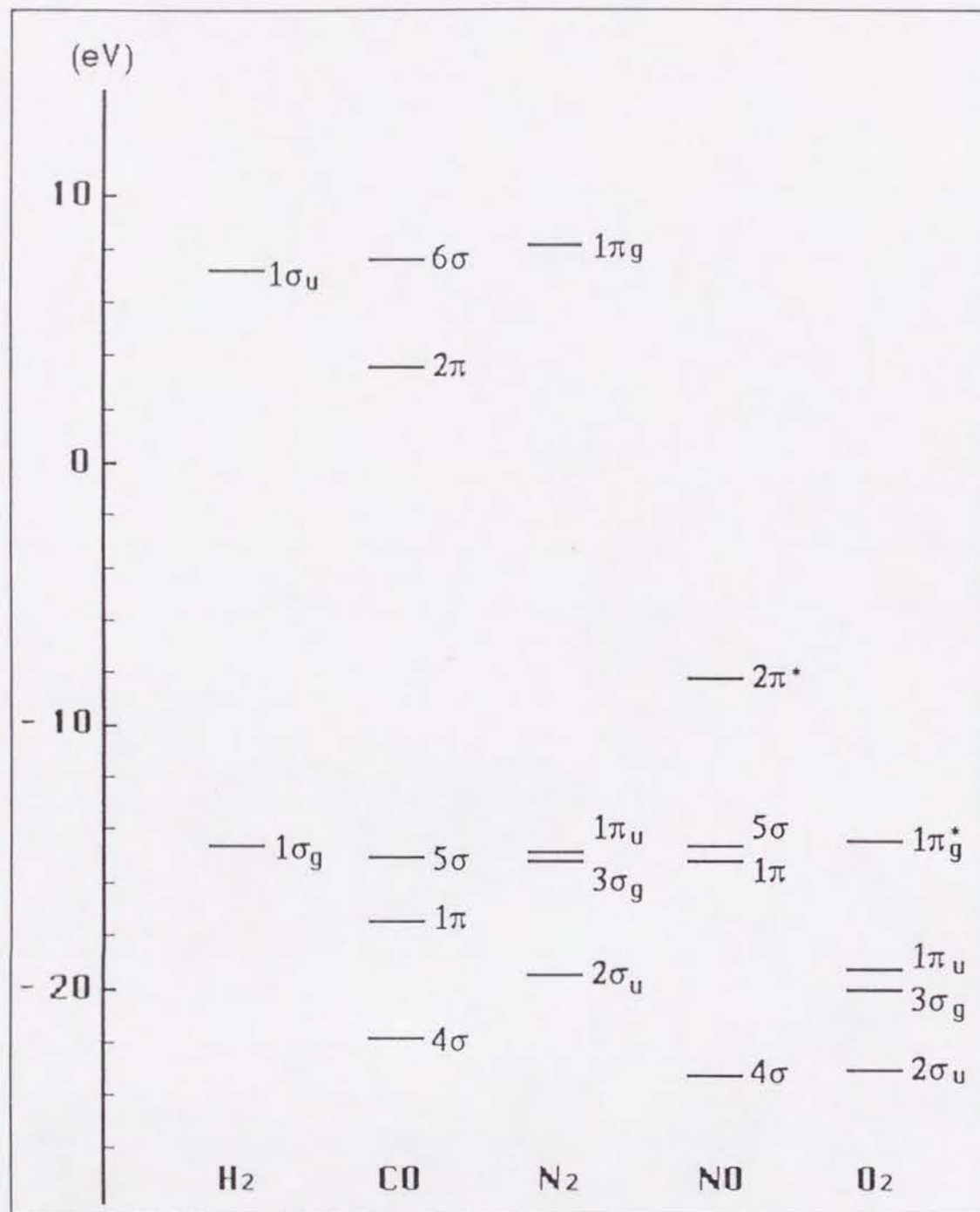
仕事関数変化は、局所仕事関数という概念があるように基板のマクロな領域ではなくミクロな領域を反映している。仕事関数の減少は、表面全体に均一に起きているのではなく、K原子の近傍で主に起きていると考えられる。この局所的な仕事関数の変化はPAX (Photoemission of Adsorbed Xenon)[36]や

PEEM (Photoemission Electron Microscope)[37]により実証されている。電荷移動はK原子近傍で起こりやすく、酸素吸着に局所性があると考えられる。

K修飾により酸素吸着が増大する理由について議論してきた。ここでは同様の機構、最低非占有軌道に基板から電荷移動が起こって陰イオンを作り、これを前駆状態として解離吸着する一銲機構(harpoon mechanism)に基づき酸素分子以外の二原子分子 H_2 , CO , N_2 , NO について考察してみる。参考のために H_2 , CO , N_2 , NO , O_2 について分子軌道とエネルギーを図Ⅲ.8にまとめておく。

NO は清浄表面に室温で解離吸着する活性な気体分子である。アフィニティレベルは $2\pi^*$ 軌道に対応し真空準位から測って0.45eV[38]に位置している。従って酸素分子とほとんど同じ議論が可能で、K修飾により吸着反応は促進されると予想される。

H_2 , CO , N_2 はSi表面と反応しない不活性分子である。従ってK修飾により活性化をすることができれば非常に興味深い。 H_2 , CO , N_2 はいずれも閉殻構造をとっており、アフィニティレベルのエネルギーは最低非占有軌道のそれに対応すると考えらる。 H_2 では $1\sigma_u$ (+7.2eV), CO では 2π (+3.45eV), N_2 では $1\pi_g$ (+8.2eV)である[図Ⅲ.8]。これらは、いずれも基板のフェルミ準位から離れており、鏡像効果によるシフトを考慮しても基板のフェルミ準位と交差するの



引用文献 W. L. Jorgensen and L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals (Academic, New York, 1973)

III. 8 2原子分子の分子軌道とエネルギー値

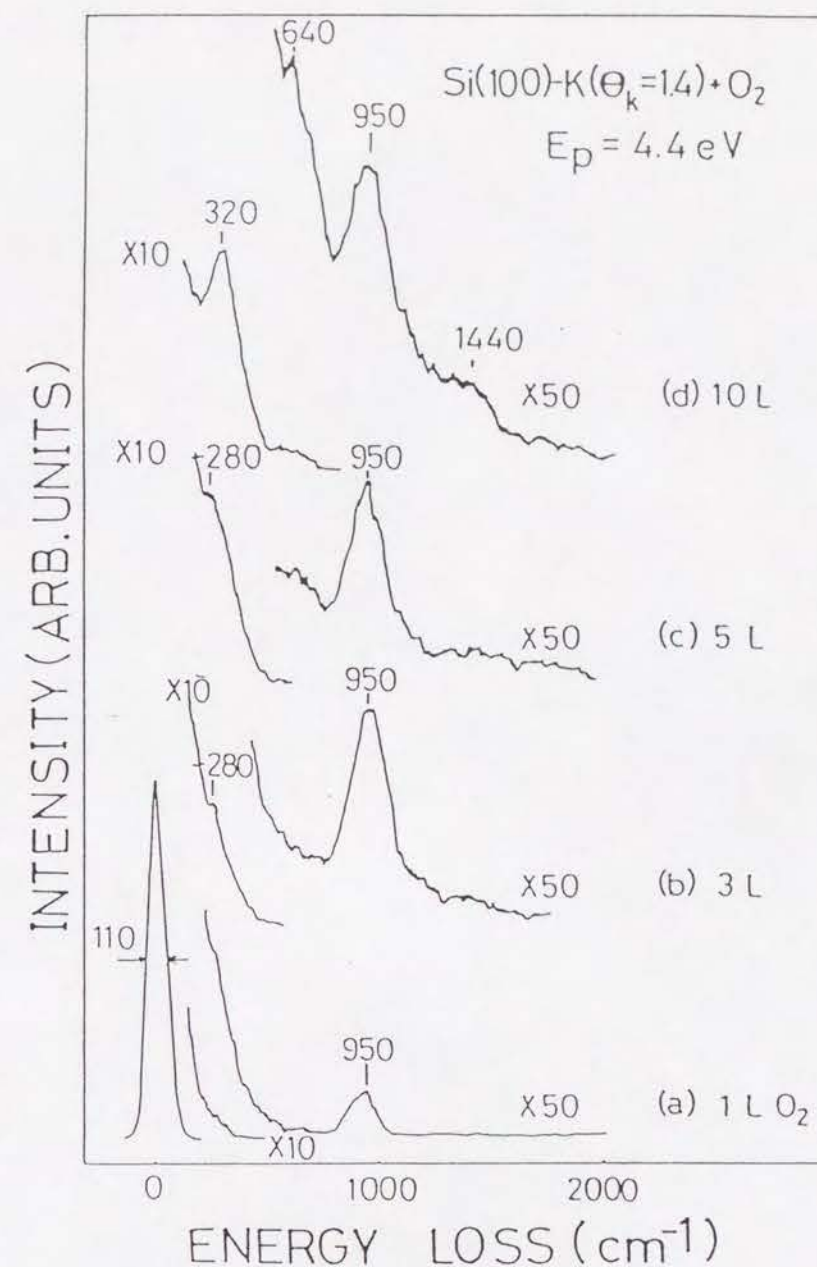
は，表面に非常に近づいたときのみであると考えられる。 H_2 ， CO ， N_2 では酸素のような電荷移動により形成される陰イオンの前駆状態を経た解離吸着過程は考えにくい。解離吸着は基板の波動関数と分子の波動関数の直接的な重なりによりおこるかもしれないが，このためには表面にかなり近付く必要がある。しかし，分子-基板間のパウリ反発のため十分に近付くことは無理であると思われる。 N_2 分子線を用いた研究では分子線の運動エネルギーの増加につれ解離吸着の確率が増加することが観測されている[39]。解離吸着するのに十分な距離まで近付くには，パウリ反発による活性障壁を乗り越えなければならないことを反映していると思われる。特にK吸着による仕事関数の低下は，より真空側に基板の波動関数をしめださせる。これは， O_2 や NO に対する銦機構には有利に働くが，パウリ反発力を増大させ H_2 ， CO ， N_2 の解離吸着に対しては，より高い活性障壁を築くことになる予想される。

以上の考察からK修飾によるこれらの分子の活性化は困難であると予想される。しかし，アルカリ金属修飾Si面で N_2 の解離吸着が報告されている[40]。 N_2 の露出量が7500～40000Lとかなり大きいので置換脱離した水による酸化を観測しているのではないかと考えられるが，これについては実験・理論計算の両面からさらに検討する必要がある。

Si(111)表面では前駆状態として O_2^- が観測されている[7, 8, 9, 36]。Si(111)表面上での O_2^- の寿命は約60分と観測されている[9]。このK修飾表面でこの前駆状態の有無を議論することは困難である。解離確率がK修飾により清浄面と比べて非常に増大しているそのような前駆状態の寿命は、従来から用いられている測定手段で感知するには短いであろう。時間分解能を持った高速分光法が必要となると考えられる。

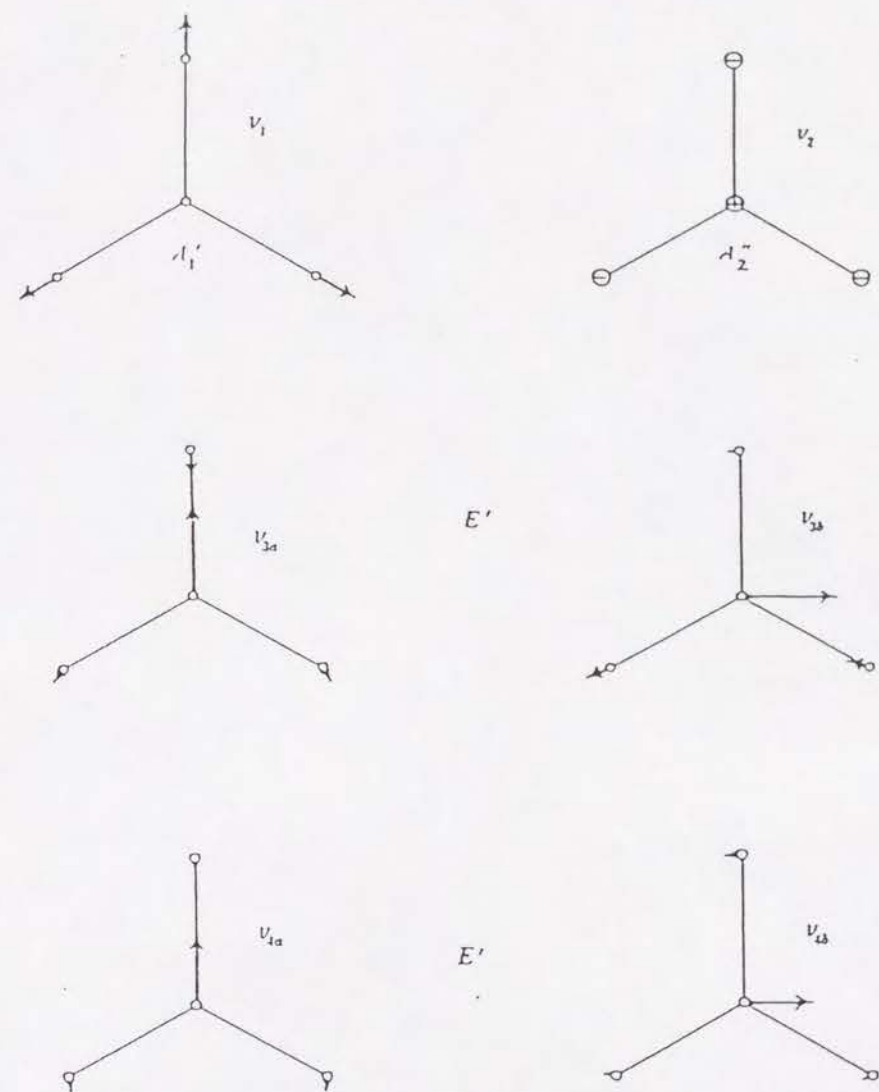
1.1.B $\theta_K > 1$ での酸化反応

図III.9は、Si(100)(2x1)表面に90KでKを $\theta_K=1.4$ 蒸着して作製したK修飾面を酸素に露出していったときのEELSスペクトルである。実験は、90Kで行っている。90KでKを蒸着すると島状成長するため、第一層は、Si(100)(2x1)-K($\theta_K=1.0$)面にならない。このため、 $\theta_K > 1$ の修飾面を作る場合、まず室温で2x1($\theta_K=1$)面を作製した後、試料を冷却して90Kで蒸着した。このようにして作った $\theta_K=1.4$ のK修飾面は、Si(100)(2x1)-Kの領域とこの領域の上にKが島状に成長しKの多結晶ができている領域とから成っている。



III.9 Si(100)-K($\theta_K=1.4$)/ O_2 吸着面のEELSスペクトル

1Lの酸素に露出すると， 950 cm^{-1} にロスピークが観測される[図III.9(a)]。露出量が増加すると $\sim 280\text{ cm}^{-1}$ にピークが現れる[図III.9(b),(c)]。10Lの露出に対しては， $320, 640, 950, 1440\text{ cm}^{-1}$ にロスピークが，観測される[図III.9(d)]。 950 cm^{-1} のロスピークは $(2\times 1)\text{-K}$ の領域において，第一層のSi原子の直上位置に吸着した酸素原子によるSi-O伸縮振動と同定される。 $320(\sim 280)\text{ cm}^{-1}$ のロスピークは KO_2 のK-O伸縮振動と表III.1から帰属される。 KO_2 のO-O伸縮振動に対応するロスピークは，観測されなかった。励起断面積が小さいからと推測される。 640 cm^{-1} のロスピークは 320 cm^{-1} の倍音又は二重励起によるものと思われる。 1440 cm^{-1} のロスピークは， K_2O_2 ， KO_2 のO-O伸縮振動モードやSiOSi種に対応するモードの観測される波数領域とは異なっている。従って，このロスピークは残留ガス(CO, CO_2)によるものではないかと考えた。表III.1から， CO_2 の吸着により生成した CO_3^{2-} 種の振動モード(ν_3) [図III.10]と帰属した。Michelらは[28]， $\text{Si}(100)(2\times 1)$ 面にKの多層膜を蒸着し酸素に露出していったとき，光電子分光法を用いて， K_2O_2 と KO_2 の二種類の酸化物が存在していると報告している。本研究では， KO_2 の存在は確認できたが， K_2O_2 の存在は確認できなかった。 $\text{Si}(100)\text{-K}(\theta_K=1.4)$ 表面は島状成長したKのためEELSの反射強度が小さくS/N比の良いデー

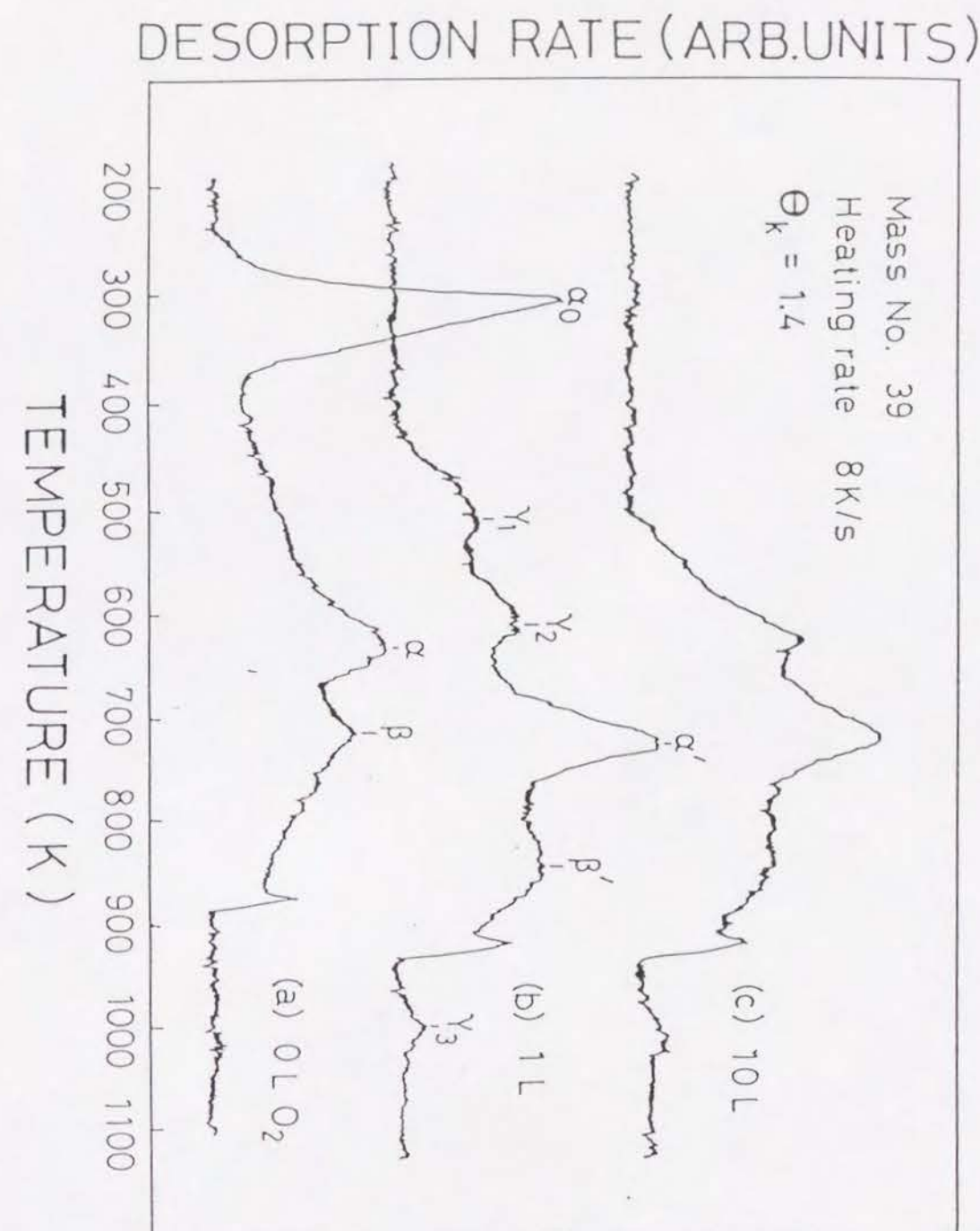


III. 10 CO_3^{2-} の基準振動

タが得られなかったことが主な原因と思われる。

K修飾 Si(100)面 ($\theta_K=1.4$)を酸素に露出していったときのKのTDSを測定した。図III.11が、その結果である。酸素に露出していないときのスペクトルが図III.11(a)である。 α_0 , α , β の3本の脱離ピークが観測される。 $\sim 880\text{K}$ の鋭い脱離ピークが観測されている。このピークについては、十分な理解は得られていないが、 K^+ イオンによる脱離ピークと同定した。このような脱離ピークは、K修飾したNi(111)面からのKの脱離スペクトルにおいて観測されている[41]。 α_0 ピークは、島状成長したK多結晶からの脱離、 α と β ピークは、化学吸着したKの脱離ピークであると同定される。 α と β のピークは二段吸着モデルの二つの吸着サイトに対応している[15]。

1Lの酸素に露出するとスペクトルは大きく変化する[図III.11(b)]。 α_0 ピークは、消失し、 α と β ピークは、高温側にシフトする。また、 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ の3本の新しいピークが観測される。高温側へのピークシフトは、 $\text{K}-\text{Si}$ 結合が強くなっていることを示しており、OとKの間の相互作用によるものと考えられる。数々の理論計算によると、吸着子間相互作用は次に挙げる二つに大別される[42]。一つは、直接相互作用(direct interaction)である。この起源には、双極子間相互作用、吸着子の電子軌道の重なりやクーロン相互作用等である。もう一つは、間接相



III.11 Si(100)-K($\theta_K=1.4$)/O₂のTDSスペクトル

相互作用(indirect interaction)である。これは、基板の電子を介して吸着子間に働く相互作用である。Nørskovらの有効媒質理論を用いた計算によると[43]吸着子間相互作用は、主として、吸着子間のクーロン相互作用であると結論づけられている。特に、K原子とO原子は、各々電気陰性度の小さい、大きい、原子である。K-O間の直接クーロン相互作用が、Kの脱離ピークを高温側にシフトさせる主な原因と思われる。しかし、基板の電子を介した間接相互作用の寄与もあるかもしれない。

γ_1 と γ_2 ピークの面積は、 α_0 ピークのそれにほぼ一致する。従って、 γ_1 と γ_2 は島状成長したK多結晶と関係していると思われる。10Lの酸素露出に対して γ_1 ピークは消失し、 γ_2 ピークは、高温側に若干シフトする。EELSの測定では、10Lの露出に対して KO_2 の形成が観測されている。従って、 γ_2 ピークは KO_2 の分解によるKの脱離であると同定した。

γ_1 ピークは、 K_2O_2 によるものと帰属した。酸素の露出量が1Lから10Lに増加すると、 γ_1 ピークは消失するが、これは K_2O_2 から KO_2 への変換が起こったことを示している。 γ_3 ピークの脱離温度(1120K)は、SiOの脱離温度に一致している(図III.5の挿入図)。このことはK原子を表面から完全に除去するにはSiOの脱離が伴うことを示している。アルカリ金属は、酸化反応を促進し900Kまで加熱すると容易に取除け

ることから「良い触媒」であると言われているが[20]、このことが誤りであることを示している。また、この脱離はカリウムシリケイト $K_xSi_yO_z$ の分解によるものと解釈した。セリウムシリケイト $Ce_2Si_2O_7$ の形成が、Ce修飾Si(100)表面では観測されている[44]。

図III.5で示されているように、 $\theta_K=1.4$ の表面の酸化は、Si(100)(2x1)-K($\theta_K=1.0$)の酸化に比べて、より促進されている。また、 $\theta_K=1$ を境にして直線の傾きが異なっている。これは、酸化促進のメカニズムが $\theta_K=1$ を境にして変化していることを示している。 $\theta_K>1$ では、 K_2O_2 や KO_2 等の酸化物ができて酸素はカリウム酸化物として表面に取込まれ、加熱処理により分解してSi基板を酸化する。島状成長したKは、酸素を吸収する“貯蔵庫”のような役割を果たしている。これに対し $\theta_K\leq 1$ では、カリウム酸化物は形成しないで、初期吸着確率の増大が酸化促進のメカニズムである。

1.2 Si(100)(2x1)-K表面へのH吸着

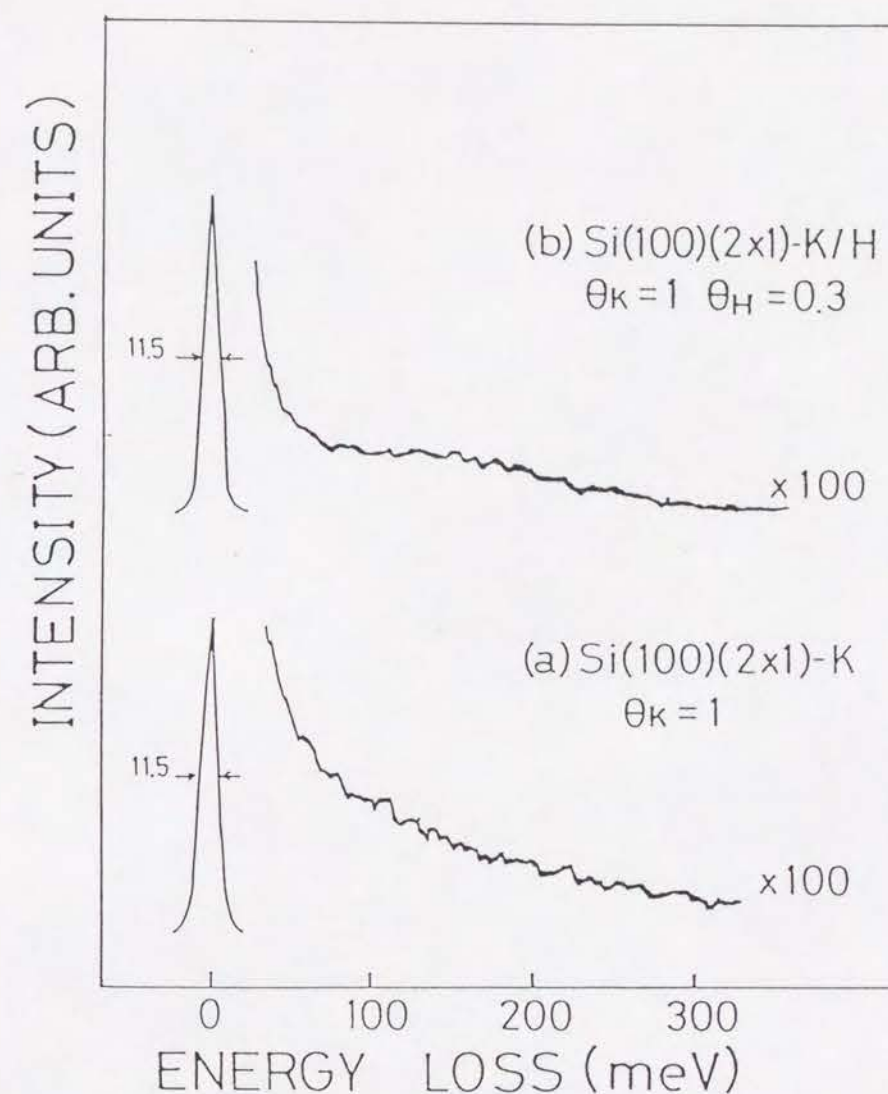
Si(100)(2x1)-K表面を200Lの水素に露出したときのEELSスペクトルおよびH₂のTDSスペクトルを図III.12に示す。ドーザー前で露出を行うとタングステンフィラメント(前述)の輻射による温度上昇でKが脱離してしまうため、ドーザーから離して行った。

[この条件で、Si(100)(2x1)清浄表面を200Lの水素に露出するとSi(100)(2x1)-H($\theta_H = 1$)表面が出来上がる。]

EELSスペクトルでは、 ~ 300 meVまでだらだらとした連続的なロスが観測された[図III.12(b)]。150Kに冷却して測定すると、この連続的なロスの強度が弱くなり ~ 170 meVに幅の広いロスピークが観測される。この振舞は、Si(100)(2x1)-Kにたいして観測される連続的なロス[図III.12(a)]の振舞とは異なっている。[後者においては、冷却により強度が減少するだけでロスピークは観測されなかった。]

~ 170 meVに観測されるロスピークは、水素吸着により誘起された電子遷移であると推測した。また、この連続的なロスは、この電子遷移が電子・格子相互作用で広がったものと解釈した[22]。K修飾した

Al(100)表面にHを吸着した場合、 $97, 205$ meVにアルカリハイドライドの変角振動モード及び伸縮振動モ



III. 12 Si(100)(2x1)-K/H面のEELSスペクトル

ードが各々観測されている[45]。本研究のEELSでは、これらに対応するロスピークやシリコンハイドライドに対応するロスピークも観測されなかった。

また、TDSのピーク面積から水素の表面被覆率 θ_H を見積もると ~ 0.3 である。 $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 清浄面には、 $\sim 10\%$ の欠陥が存在していると報告されている[5]。これと比較すると $\theta_H \sim 0.3$ は、大きすぎると思われるが、欠陥サイトで SiH 種だけでなく、 SiH_2 や SiH_3 種も存在していると考えれば辻じつまが合う。EELSスペクトルで、シリコンハイドライドによる損失ピークが観測されなかったのは、励起断面積が小さく連続的なロスにより隠れてしまったためと考えられる。

以上の結果から、Hにたいし $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ -K表面は不活性であり、欠陥サイトのみが活性であると結論される。H原子は表面で拡散して活性サイトと反応するか他のH原子と出会い H_2 分子として脱離するかのどちらかの過程を経る。K修飾によりポテンシャル面の形状が変化し表面拡散の障壁が低減され H_2 分子として脱離する過程が促進されたと解釈される。

1.3 $\text{Si}(100)$ -K表面の反応性

$\text{Si}(100)$ -K表面と酸素及び原子状水素との相互作用の比較から $\text{Si}(100)$ -K表面の反応性について言及する。その前に各々について結果をまとめておく。

K修飾により酸素吸着が促進される。 $\theta_K \leq 1$ ではK酸化物は形成せず、仕事関数の減少のため基板から酸素の $1\pi_g^*$ 軌道に電荷移動が起こりやすくなり初期吸着確率がほぼ1になることで促進される。この機構はK原子近傍で起こっているのも、酸化物の量は θ_K に比例している。一方、 $\theta_K > 1$ では、島状成長したK膜が酸化物を形成することで酸素を取込む貯蔵庫のような役割を果し酸素吸着が促進され、加熱による酸化物の分解を経て表面が酸化される。このように $\theta_K = 1$ を境にして酸化促進の機構は異なっている。

$\text{Si}(100)(2 \times 1)$ -K表面はH原子にたいして不活性である。この面に吸着しているHは、欠陥サイトのSi原子に吸着していると考えられる。

このように、酸素とH原子に対する $\text{Si}(100)$ -K表面の反応性は非常に異なっている。この要因について統一的に解釈するモデルは今のところない。 $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ -K表面のその他の気体分子(H_2O , HCOOH , CH_3OH など)に対する反応性について系統的にデータを蓄積していく必要があると思われる。

III. 2 Si(100)(2x1)-H表面とKとの相互作用

ここでは，Si(100)(2x1)-H表面とKとの相互作用について述べる。本研究の方針で予想したK単原子層の形成は確認できなかったが次のような興味深い結果を得た。 θ_K を変化させてKを蒸着していったとき， $\theta_K \sim 0.1$ でEELSの準弾性散乱ピークの幅の広がりが観測された。この解析から表面電子状態について議論する。この広がりには θ_K 依存性を持っている。Si-Hの伸縮振動のエネルギーのシフトも観測された。まず始めに，幅の広がりを解析する理論モデルについて述べ，それから解析結果について議論する。広がりの θ_K 依存性やSi-H伸縮振動エネルギーのシフト等について述べる。最後に，これらの結果をまとめる。

2.1 電子散乱の理論モデル

ここで説明する電子散乱の理論はPerssonによるもので，主として準弾性散乱ピーク近傍の解析に用いられている[46]。Si(111)7x7表面[22,47]やGaAs(100)表面[48]からの準弾性散乱ピークの幅の広がりに対して適用され表面電子状態についての知見が得られている。

まず，入射エネルギー E_p の単色化された電子ビームが試料の法線方向から測って角度 θ_i で入射してくることを考える[図III.13(a)]。双極子散乱理論では入射電子が， $\hbar\omega$ と $\hbar(\omega + d\omega)$ の範囲のエネルギーを損失して散乱される確率 $P_s(\omega)$ は次のように表される。

$$P_s(\omega) = \frac{2}{(ea_0\pi)^2} \frac{1}{k^2 \cos^2 \theta_i} \frac{v}{\omega} \int_0^\infty dx \frac{1}{x} f(x, \theta_i) \text{Im}g\left(\omega \frac{x}{v}, \omega\right) \quad (1)$$

$$f(x, \theta_i) = \frac{1}{x} \int_0^{2\pi} d\phi \left[1 + \left\{ \frac{1/x}{\cos \theta_i} - \tan \theta_i \cos \phi \right\}^2 \right]^{-2} \quad (2)$$

ここで， a_0 はBohr半径， k は入射電子の波動ベクトル， $v = \hbar k/m$ は入射電子の速度， $\text{Im}g$ は表面損失関数で試料におけるエネルギー吸収を記述する。

準弾性散乱ピーク近傍のように，考えている損失エネルギーが非常に小さい場合には励起過程が始まる表面からの距離 $d \sim (2E_p/\hbar\omega)/k$ は，大きくなる。このような場合多重励起を考慮しなければならない。この多重励起を含めた有限温度での散乱確率 $P(\omega)$ は次の様に与えられる。

$$P(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \exp \left[\int d\omega' P_s(\omega') \{ [n(\omega') + 1](e^{i\omega' t} - 1) + n(\omega')(e^{-i\omega' t} - 1) \} \right] \quad (3)$$

ここで， $n(\omega)$ はBose-Einstein分布関数である。

(3)式を数値積分すれば準弾性散乱ピークの形状が

得られる。しかし、次の様に定義される2次の能率
[準弾性散乱ピークの線幅の二乗に対応する。]を
考えると、

$$\langle (\Delta\omega)^2 \rangle = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2 \quad (4)$$

[ここで、 $\langle \omega \rangle = \int d\omega \omega P(\omega)$ である。] (3)式
を数値積分せずに1回散乱確率 $P_s(\omega)$ を用いて準弾
性散乱ピークの線幅を見積もることができる。こう
して、線幅は次の様に表される。

$$\langle (\Delta\omega)^2 \rangle = \int d\omega \omega^2 (2n(\omega) + 1) P_s(\omega) \quad (5)$$

$P_s(\omega)$ を求めるためには、表面損失関数 $\text{Im}g$ を
定義する必要がある。半無限に広がる誘電媒質(基
板Si)の上に2次元電子系(部分的に占有された金
属的な2次元バンドをもっている)がのっているモ
デル[図III.13(a)]で、この系の表面損失関数を考え
てみると、次の形で表される。

$$\text{Im}g = -\text{Im} \frac{2}{\epsilon + 1 - 4\pi n e^2 q_{||} / [m^* \omega(\omega + i/\tau)]} \quad (6)$$

ここで、 $\epsilon \sim 11.7$ は Si の誘電定数、 n は電子密度
 m^* は有効質量、 τ は Drude の緩和時間、 $q_{||}$ は表面平

行成分の運動量変化 (momentum transfer) である。
式(1)と(6)とを式(5)に代入して次の様なパラメー
ターを導入すると

$$\xi = 1/\beta\tau, \quad \eta = \hbar\beta/k_B T, \quad \beta = 4\pi n e^2 / [m^* (1 + \epsilon) v]$$

$$\langle (\hbar\Delta\omega)^2 \rangle = \frac{2C}{\pi} (\hbar\beta)^2 \int_0^\infty dy \frac{y}{e^{\eta y} - 1} \int_0^\infty dx f(x, \theta_i) \frac{\xi}{\xi^2 + (x - y)^2} \quad (7)$$

$$C = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{\omega_s^2 \theta_i} \cdot \frac{1}{k a_0} \cdot \frac{1}{\epsilon + 1}$$

となる。次の極限を考える: (i) $\eta \ll 1$, (ii) $\eta \gg 1$

(i) $\eta \ll 1$ 即ち $\hbar\beta \ll k_B T$ は、電子(正孔)密度が小
さい場合に対応している。このとき、2次元電子系
のプラズマ振動のエネルギーは小さく、EELSスペク
トルにおいて準弾性散乱ピークの近傍に寄与するこ
とになる。従って、準弾性散乱ピークの幅の広がり
は、この2次元プラズモンの多重励起によると解釈
できる。このとき線幅は次の様に表され、温度 T に
たいし、 $\sqrt{T \ln T}$ の依存性を持つ。

$$\langle (\hbar\Delta\omega)^2 \rangle = 2C\pi \cos\theta_i (1 + \omega_s^2 \theta_i) \hbar\beta k_B T \ln(k_B T / \hbar\beta) \quad (8)$$

(ii) $\eta \gg 1$ 即ち $\hbar\beta \gg k_B T$ は、電子(正孔)密度が大
さい場合に対応している。このとき、2次元電子系
のプラズマ振動のエネルギーは、 $\sim eV$ の程度であり
EELSスペクトルにおいて準弾性散乱ピークの近傍に
は寄与しない。従って、準弾性散乱ピークの幅の広

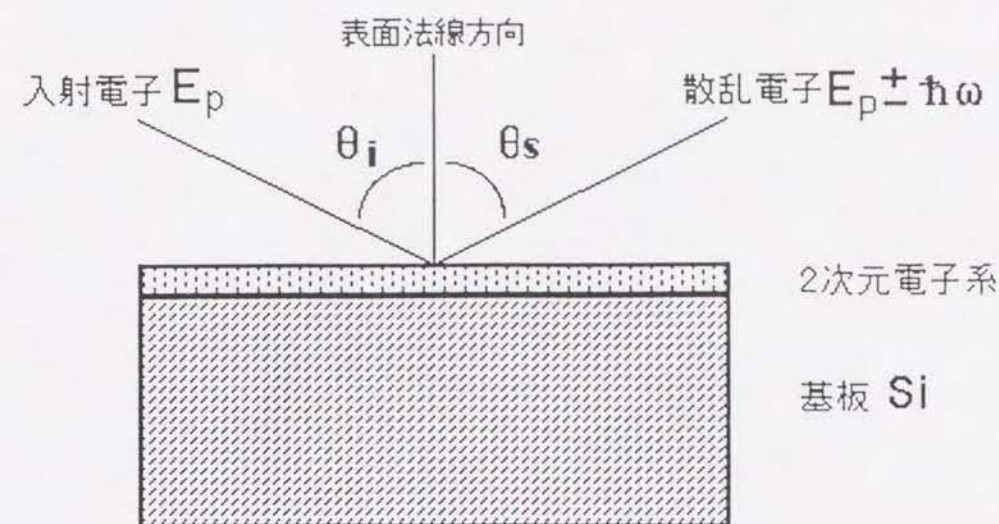
がりは Drude ダンピングによるものと解釈される。
 このとき線幅は次の様に表され，温度 T に比例する
 温度依存性を持つ。

$$\langle (\hbar\Delta\omega)^2 \rangle = \frac{3.286}{\pi} C (k_B T)^2 \int_0^\infty dx f(x, \theta_i) \frac{x}{x^2 + x^2} \quad (9)$$

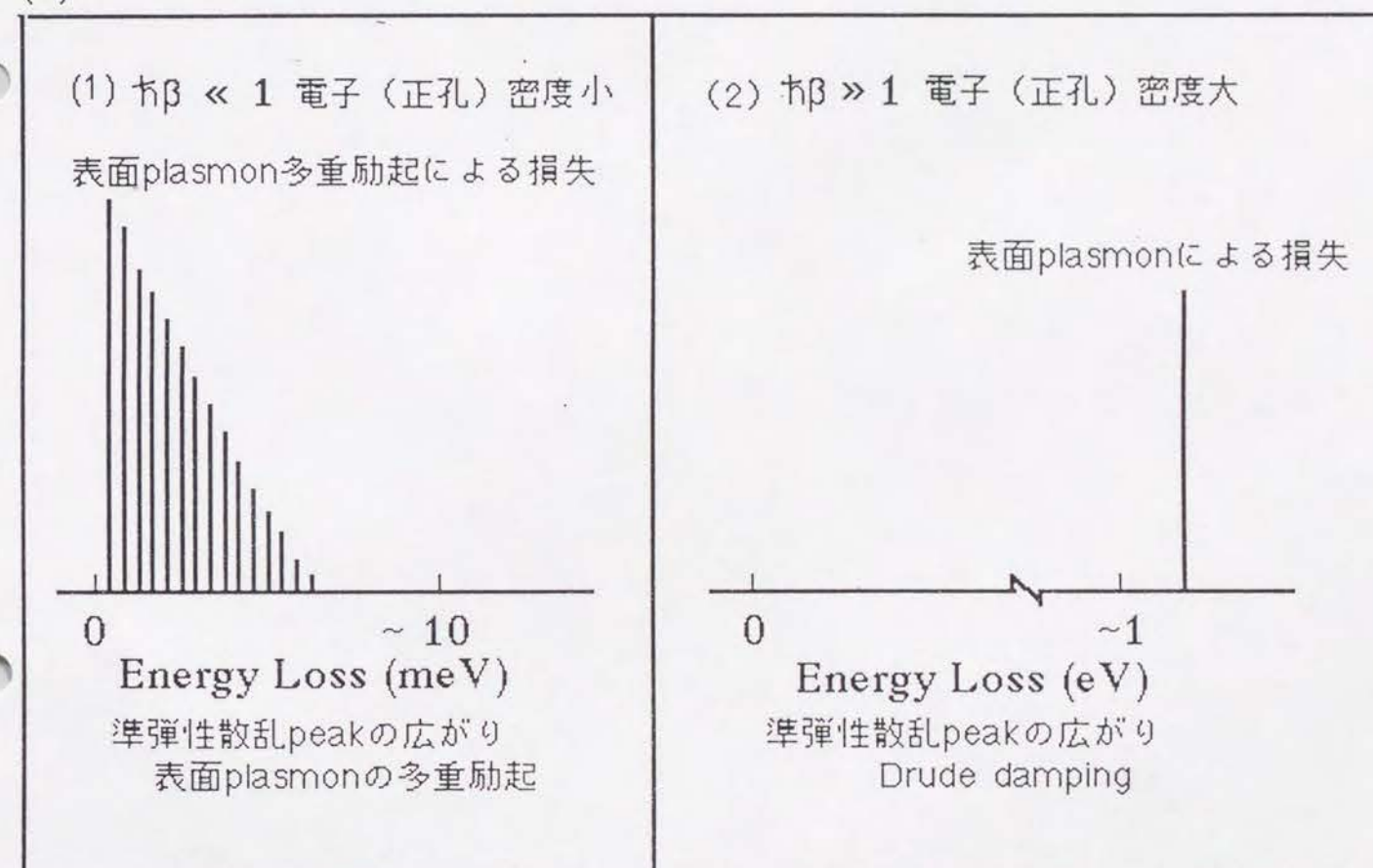
この概略について図 13(b) に簡単にまとめてある。

以上の説明では，電子（正孔）密度は温度によらず一定としたときを対象としている。線幅の温度依存性からパラメータ $\hbar\beta$ ，即ち電子（正孔）密度の温度依存性を導くこともできる。これにより表面電子状態について情報を得ることができる。

(a)



(b)



III. 13 (a)EELS測定の設定.(b)準弾性散乱ピークの広がり起源

2.2 準弾性散乱ピークの幅の広がり

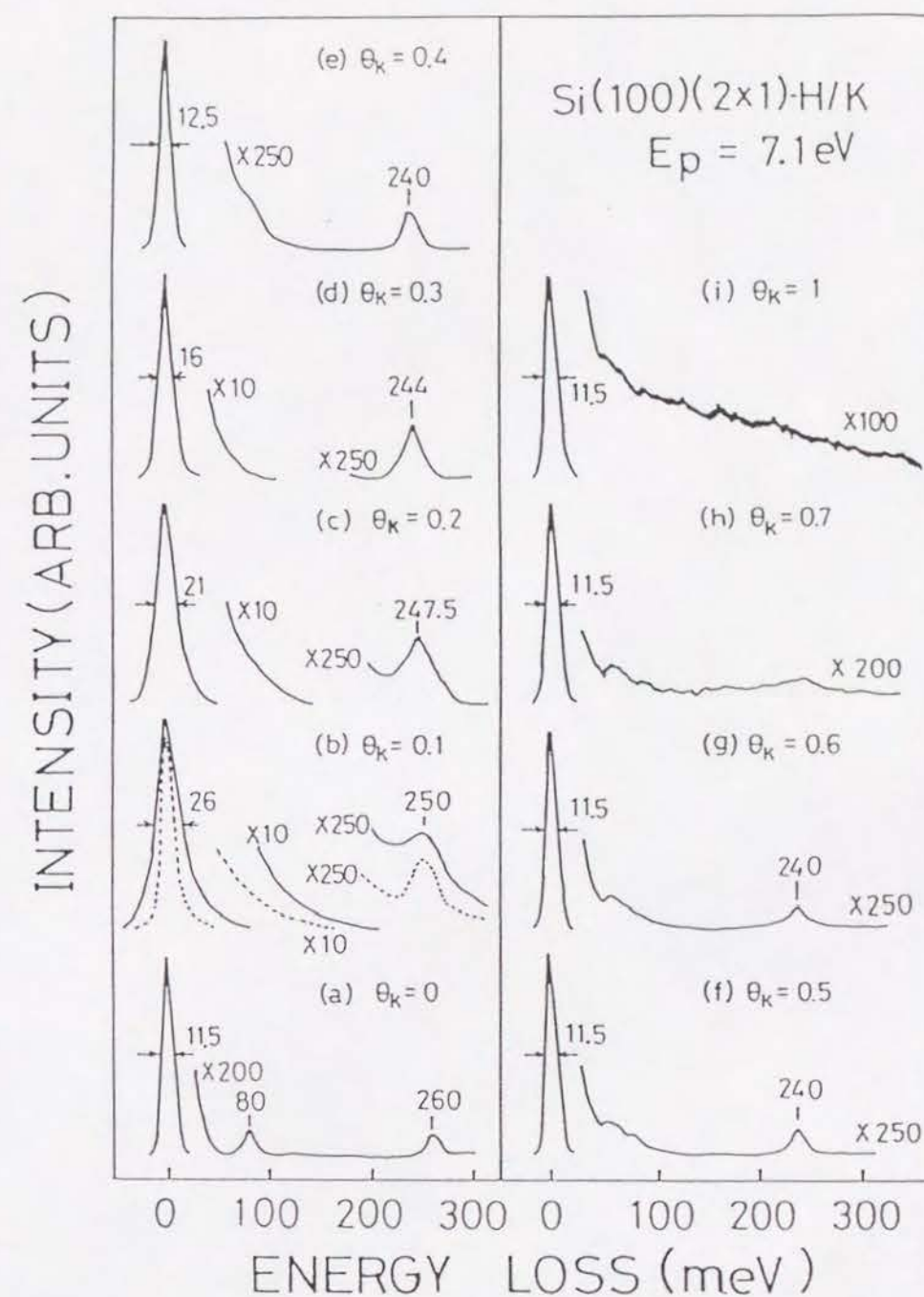
図 III.14 は, $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$ 表面に様々な量の K 原子を蒸着させていったときに得られる EELS スペクトルである。(a) は, $\theta_K = 0$ 即ち $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$ 表面の EELS スペクトルで, 80 meV , 260 meV にそれぞれ Si-H 種の変角振動, 伸縮振動モードが観測されている [49]。

$\theta_K = 0.1$ で, スペクトルに大きな変化が認められる [図 III.14(b)]。準弾性散乱ピークの線幅 (FWHM) が大きくなり, ピークが広がっている。この幅の広がり の 起源を 理解 する ため に 試料 の 温度を 150 K から 300 K まで 変化 させて FWHM の 温度 依存性 を 測定 した。その 結果 は, 図 III.15 の 白丸 である。 0 K に 対応 する FWHM は 分光器 の 分解能 に 相当 する が, ここでは $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$ 面 の FWHM に 等しい と 仮定 している。 $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$ 面 の FWHM は, 11.5 meV である。

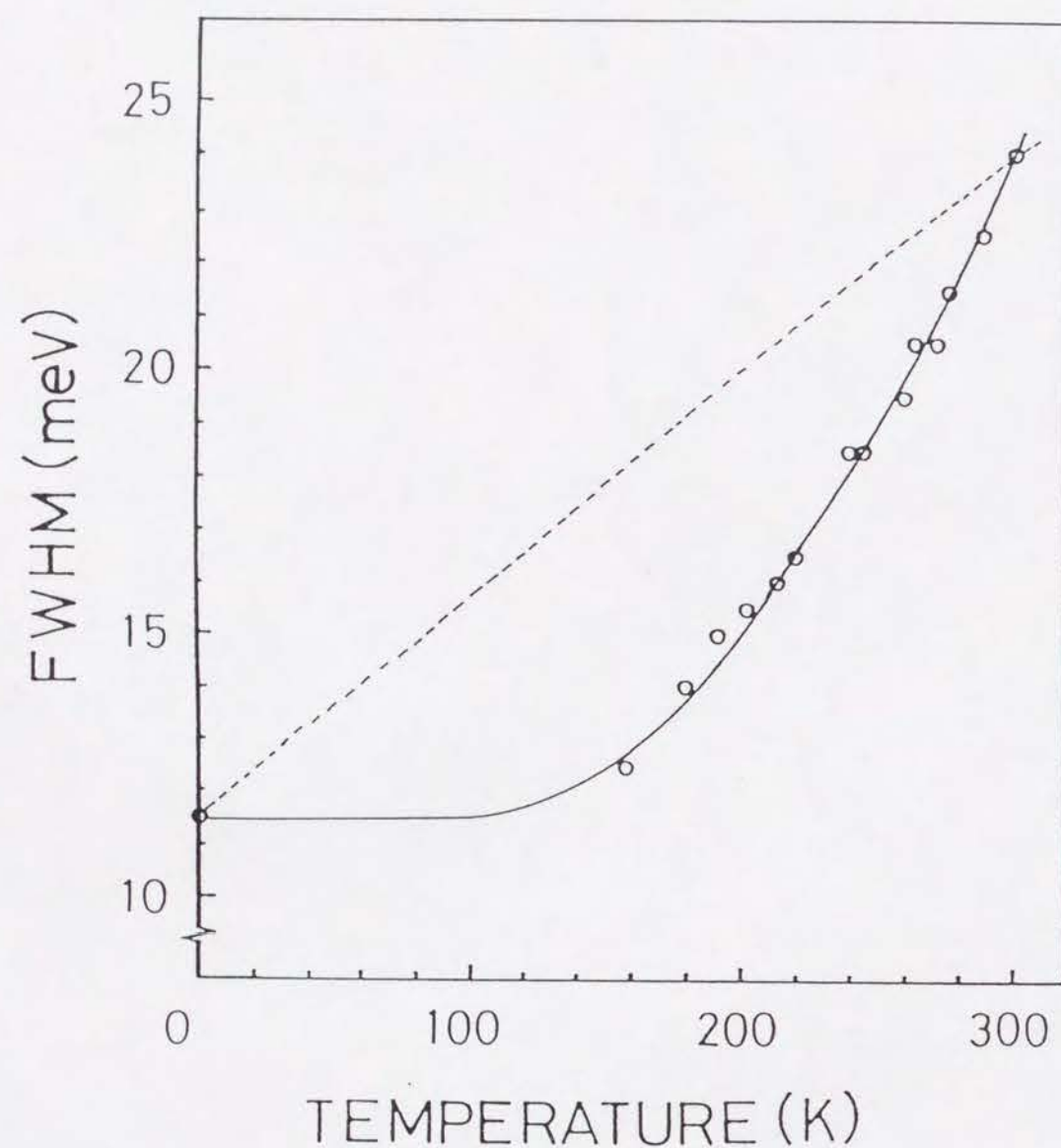
準弾性散乱ピークの形状をガウス型と仮定すると実験で得られる FWHM Γ は,

$$\Gamma^2 = \Gamma_0^2 + 8 \ln 2 \langle (\hbar \Delta \omega)^2 \rangle \quad (10)$$

と表される。ここで Γ_0 は分光器の分解能で $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H}$ 面に対する値, 11.5 meV に等しいと置く。実験値から (8) 式, (10) 式を用いて $\hbar \beta$ を求め



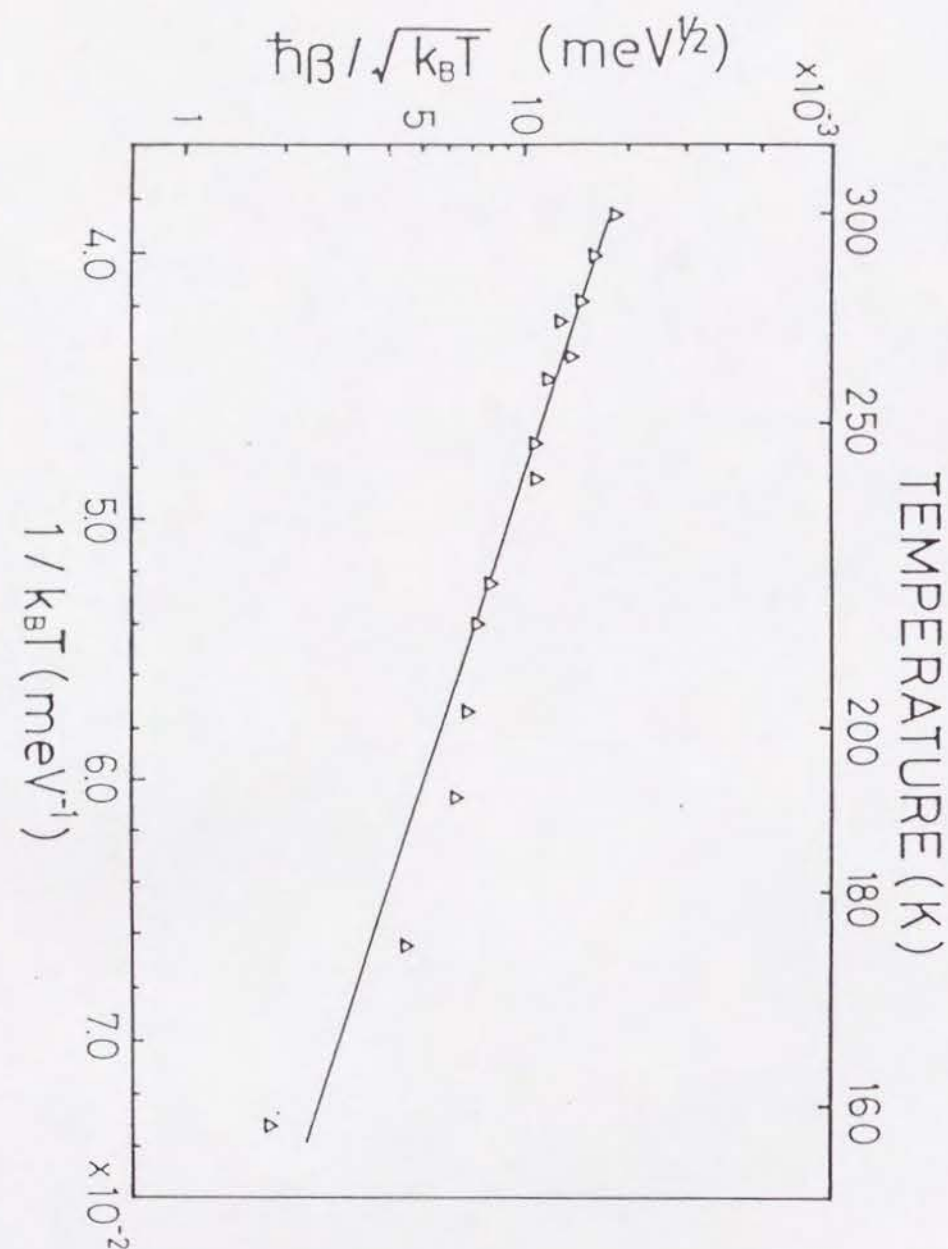
III.14 $\text{Si}(100)(2 \times 1)\text{-H/K}$ ($\theta_K = 0 \sim 1$) 面の EELS スペクトル



III. 15 準弾性散乱ピークのFWHMの温度変化

ることができる。例えば，300KでのFWHMから $\hbar\beta = 0.3 \text{ meV}$ と求めることができる。このようにして求めた $\hbar\beta$ の値から， $\hbar\beta / \sqrt{k_B T}$ を縦軸に $1/k_B T$ を横軸に片対数でプロットしたのが図 III.16 である。これより， $\hbar\beta$ の温度依存性は， $\hbar\beta = 0.67 \sqrt{k_B T} \exp(-A/k_B T)$ (ただし， $A = 60 \text{ meV}$) と求められる。この関係を用いて計算した結果は，図 III.15 の実線で，白丸で示されている実験結果と良く一致している。 $\hbar\beta$ が温度によらず一定であるとして，300Kで求めた値 $\hbar\beta = 0.3 \text{ meV}$ を用いて計算すると図 III.15 の点線となり実験結果から大きくずれ，2.1で述べたように $\sqrt{T \ln T}$ の温度依存性を示している。

$\hbar\beta$ の温度依存性を説明するために Si(100)(2x1)-H/K ($\theta_K = 0.1$) 表面の電子状態について考える。Si(100)(2x1) 清浄表面には，バンドギャップ内にダングリングボンドに由来する占有された表面準位と空の表面準位が存在する [50]。この占有されたダングリングボンドバンドと水素原子の 1s 軌道が混成して，占有された Si-H 結合性準位と空の Si-H 反結合性準位ができる。光電子分光やバンド計算の結果 [51] から占有された Si-H 結合性準位は，価電子帯の頂上 (VBM: Valence Band Maximum) のずっと下にある。空の Si-H 反結合性準位は，STS によりフェルミ準位の上 1.2 eV にあると報告されている [52]。



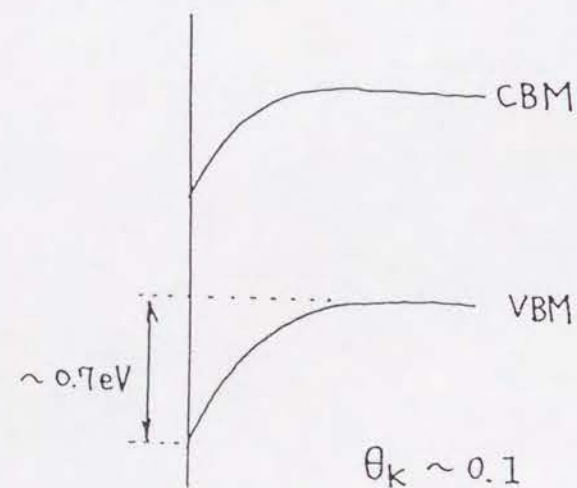
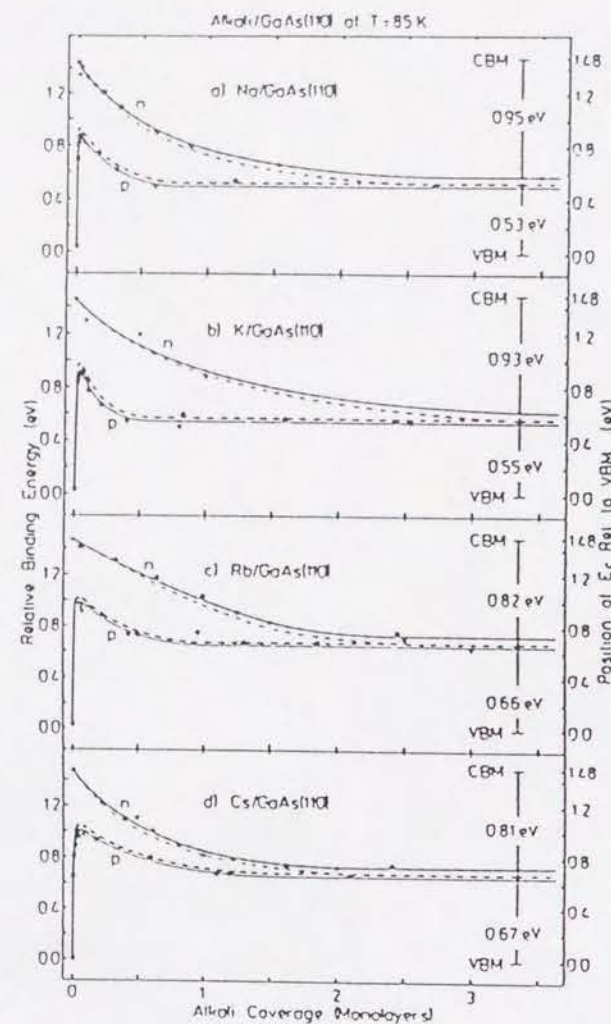
III. 16 $h\beta/\sqrt{k_B T}$ 対 $1/k_B T$ の対数プロット

これより，Si-H反結合性準位は伝導帯の底（CBM：Conduction Band Minimum）より上にある。従って，Si(100)(2x1)-H表面はバンドギャップ内に表面準位を持たないことになる。同様の電子状態をもつものとしてGaAs(110)面が知られている[53]。p型のGaAs(110)面にアルカリ金属を吸着していったとき低被覆率（ ~ 0.1 ）でバンドが下向きに大きく湾曲している[図 III. 17][54]。一般的に半導体表面ではバンドギャップの領域に表面準位が存在し表面のフェルミ準位が決定される。このフェルミ準位は，バルクのフェルミ準位とは異なるためバルク・表面間でキャリアの移動が起こりバンドの湾曲が生じる[Appendix 2 参照]。バンドベンディングはギャップ内の状態密度によるため，GaAs(110)面と同様のことがSi(100)(2x1)-H/K($\theta_K=0.1$)でも予想される。

これより，K原子が，半導体のバルクに形成される不純物準位のような孤立した準位を伝導バンドの下に形成すると考えてみる。下向きにバンドが湾曲しているために表面近傍で伝導バンドが2次元電子系とみなせるとする。このとき，K原子による孤立した準位から伝導バンドに熱励起される電子密度 n は

$$n \propto \sqrt{T} \exp(-E_a/2k_B T)$$

と表せる。ここで， E_a は励起に要する活性化エネルギー



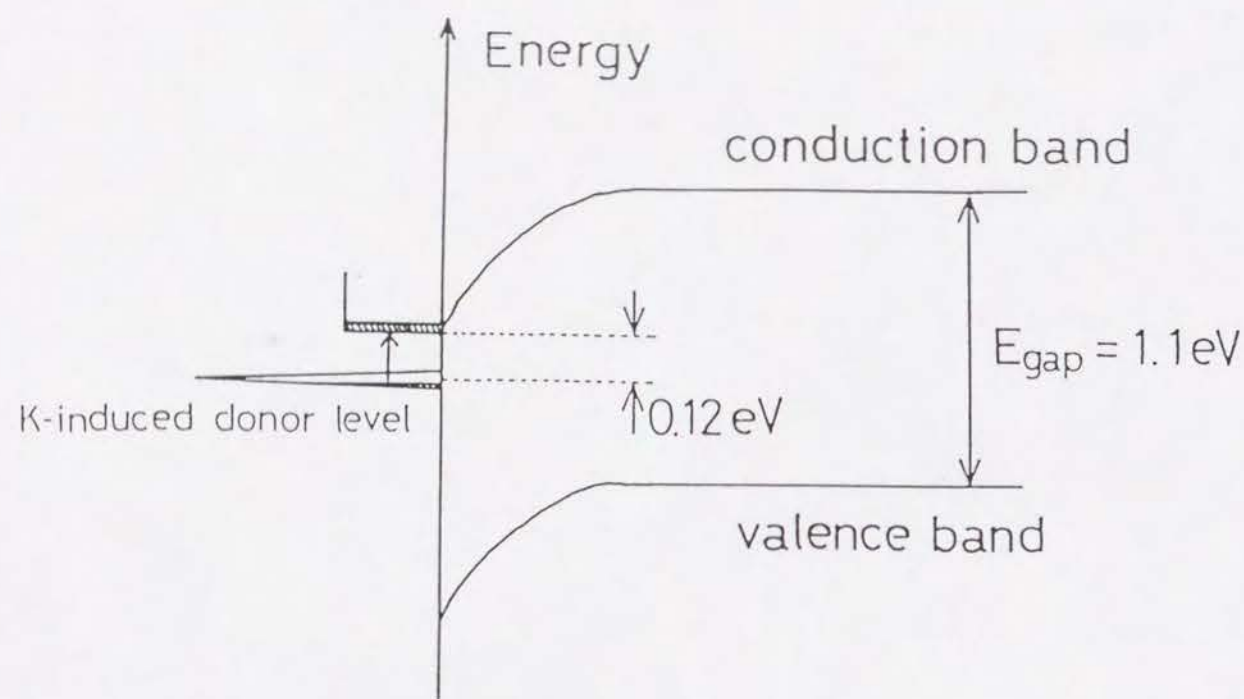
III. 17 GaAs(110)面のアルカリ金属吸着によるフェルミ準位の変化

ギーである。 $k\beta$ の温度依存性と比較すると $E_a = 120 \text{ meV}$ と見積もることができる。

以上の議論から、準弾性散乱ピークの広がり の起源は、次のように説明される。図 III.18に示したように、K原子は伝導バンドの下に孤立したドナー準位を形成する。電子はこのドナー準位から伝導バンドに熱励起される。準弾性散乱ピークの幅の広がり の起源は伝導バンドに励起された電子によるプラズモンの多重励起である。

EELSでKによる準位から伝導バンドへの電子遷移が観測されていない。図 III.14(b)の点線は、150 Kで観測したEELSスペクトルである。 $\sim 150 \text{ meV}$ まで準弾性散乱ピークの裾野が広がっている。このため、励起断面積がかなり大きくないと、この裾野に隠れて観測されないと考えられる。光電子分光や励起原子脱励起分光により、K原子による準位の存在が確認されると思われる。n型GaAs(110)では、アルカリ金属の吸着に対しp型のようにフェルミ準位的位置は大きく変化せず緩やかに変化している[図 III.17]。従ってn型試料を用いた場合、今回観測された準弾性散乱ピークの広がり は起こらないと予想される。n型試料を用いた測定を行うことは興味深いと思われる。

その他の考えられる要因について言及しておく。準弾性散乱ピークの広がり の原因として格子振動や



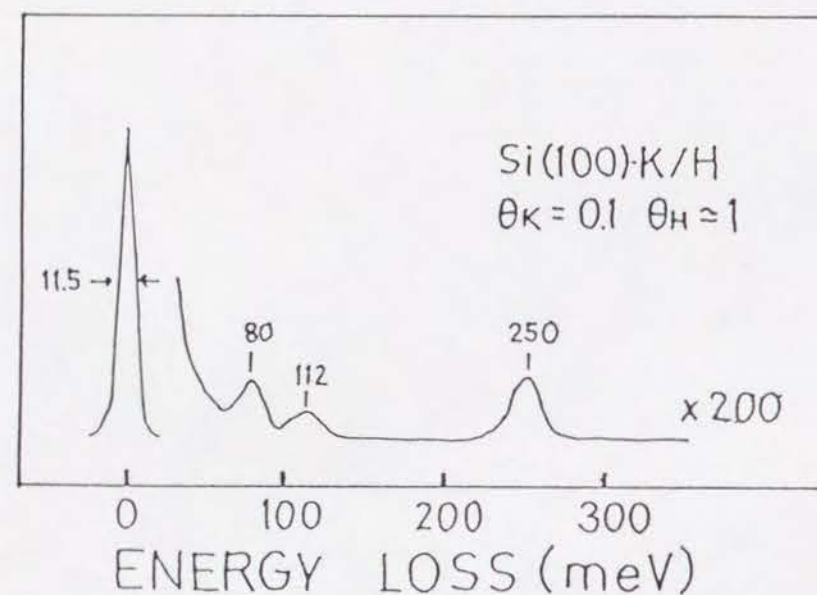
Si(100)(2x1)-H/K($\theta_K = 0.1$)

III. 18 Si(100)(2x1)-H/K($\theta_K = 0.1$)の電子状態

バルクキャリアの影響も考えられる。Siは共有結合性結晶で固いのでフォノンの振動数は数十 meV の程度である。弾性散乱ピークに寄与するのは数 meV 以下のフォノンであるから、フォノンの影響は考えにくい。バルクキャリアのプラズモンにより線幅が広がる場合、ピーク幅の温度依存性は \sqrt{T} のようになる。また用いた試料は比抵抗の高い(キャリア濃度の低い)ものであることを考えあわせれば、バルクキャリアの影響もほとんどないであろう[46]。

先に K を吸着させて、その後で H 原子を吸着させた場合どのような差がでるか興味深い。先に $\theta_K = 0.1$ K を吸着させた後、 $\theta_H \sim 1$ H を吸着させて組成的に図 III. 14(b) とほぼ同じ表面を作製した。これに対する EELS スペクトルが図 III. 19 である。準弾性散乱ピークの幅は広がらず 11.5 meV と Si(100)(2x1)-H 面と変わらない。K 原子を前吸着させるか後吸着させるかによって吸着状態が大きく異なることを示している。ここで観測されている 112 meV のロスピークは SiH₂ 種のはさみ振動によるものと同定される。K からの電荷移動で弱くなった Si-Si 結合が切れて生成したものと考えられる。

この系については研究例が乏しく基礎的データが欠如しているが、K と H を吸着させる順番を変えることによる EELS スペクトルの違いについて考察してみる。まず、Si(100)(2x1)-H/K($\theta_K = 0.1$) では、K は Si

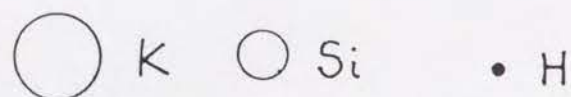
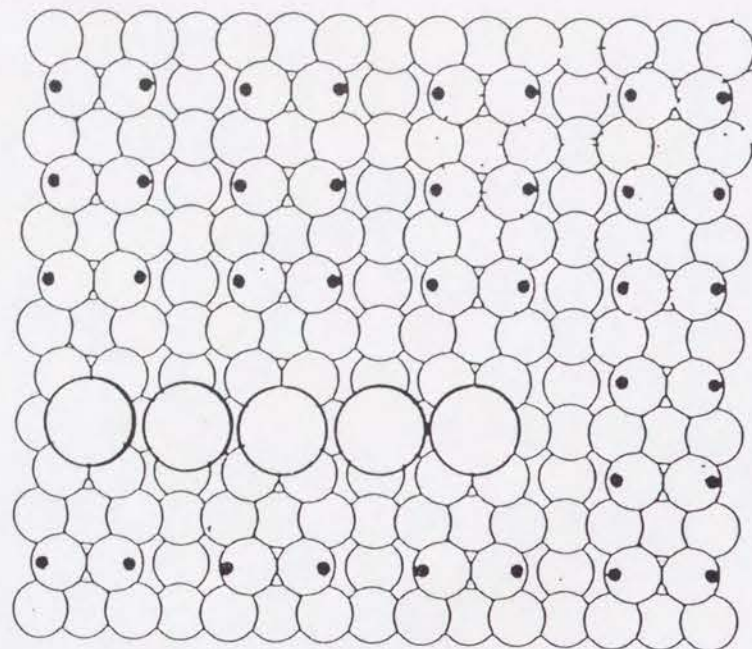


III. 19 Si(100)-K/H($\theta_K = 0.1$, $\theta_H \sim 1$)面のEELSスペクトル

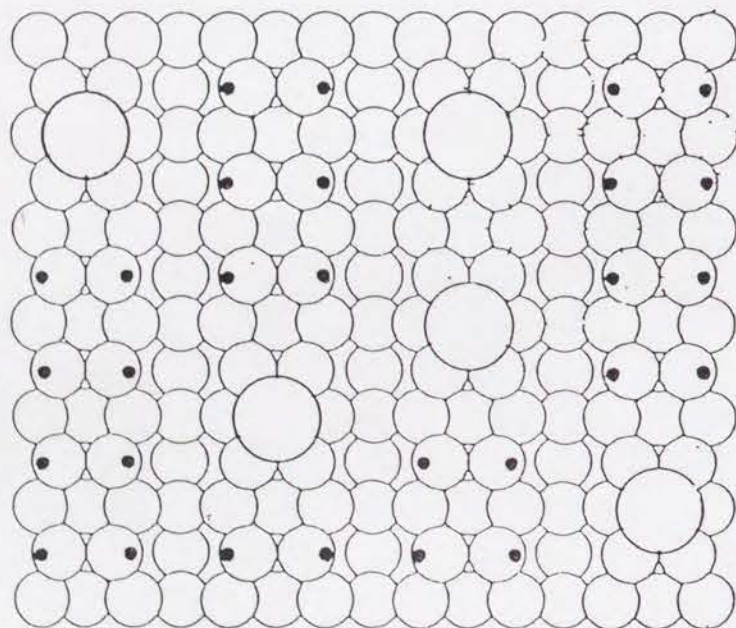
基板とHの層を通して相互作用しているので結合が弱いと考えられる。TDSを用いて、二つの面からのKの脱離について違いをみる。脱離の温度やスペクトルの形に違いはほとんど見られなかった。このことは、両方の面についてKの結合エネルギーは同じであることを示唆しており、Kが弱く吸着しているモデルは考えにくい。2.3で述べるようにSi(100)(2x1)-HにKが吸着するとき、水素の置換脱離が起きている。従って、後吸着させたときも前吸着させたときも、KとSi基板とは直接結合していることになる。こうなると、Kの結合状態について本質的な差を見出すことができない。

次に挙げる実験事実から、二つの面の構造的な違いについて考えてみる。① Si(100)(2x1)清浄面にKを付けたときのSTMでは、被覆率の小さいときにダイマ-列に垂直にKが1次元鎖をなしている像が観察されている[55]。② Si(100)(2x1)-H面へのK吸着に伴う仕事関数変化の測定からK原子は、清浄面に比べて大きな双極子モーメントを持っている[56]。先にK原子を $\theta_K = 0.1$ 付けて後からHを付けたとき、①の構造は保たれたままHは未反応のダングリングボンドと反応して図III 20(a)のような構造をなすと想像される。一方、Si(100)(2x1)-H/K($\theta_K = 0.1$)では、②の双極子間相互作用によりK原子は、お互いに遠ざけあって図III. 20(b)のような構造をしている

(a)



(b)



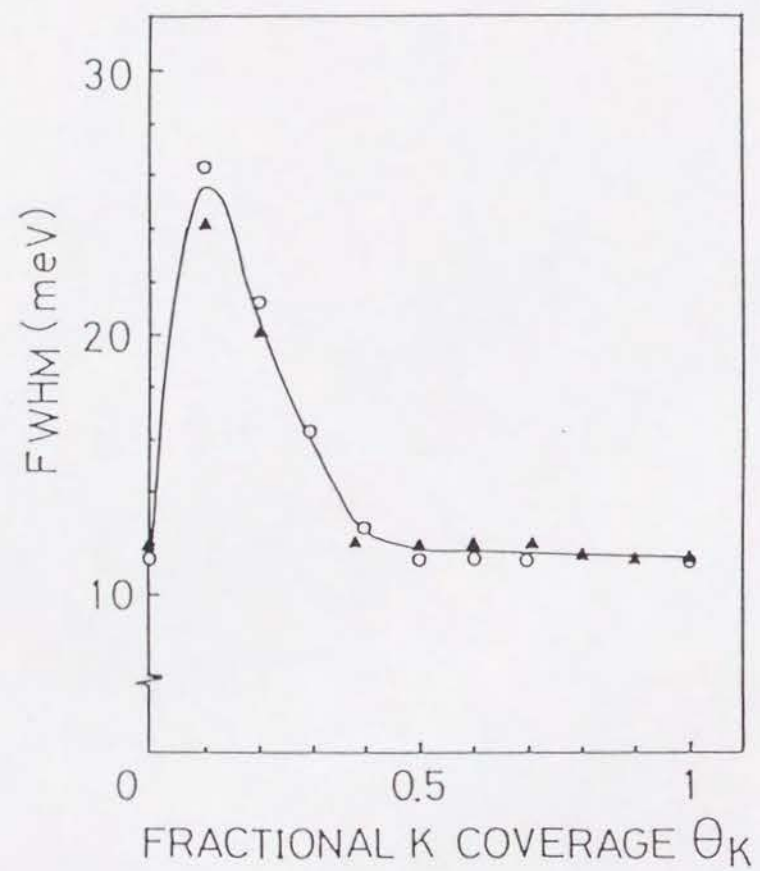
III. 20 (a)Si(100)-K/H($\theta_K = 0.1$, $\theta_H \sim 1$), (b) Si(100)(2x1)-H/K($\theta_K = 0.1$)の表面構造モデル

と想像される。遷移金属上でのアルカリ金属による超構造は双極子間相互作用を仮定することで良く説明されている[57]。この構造の違い(違いによる電子状態の差)によりEELSスペクトルに差が生じているのではないかと現在までのところ考えている。

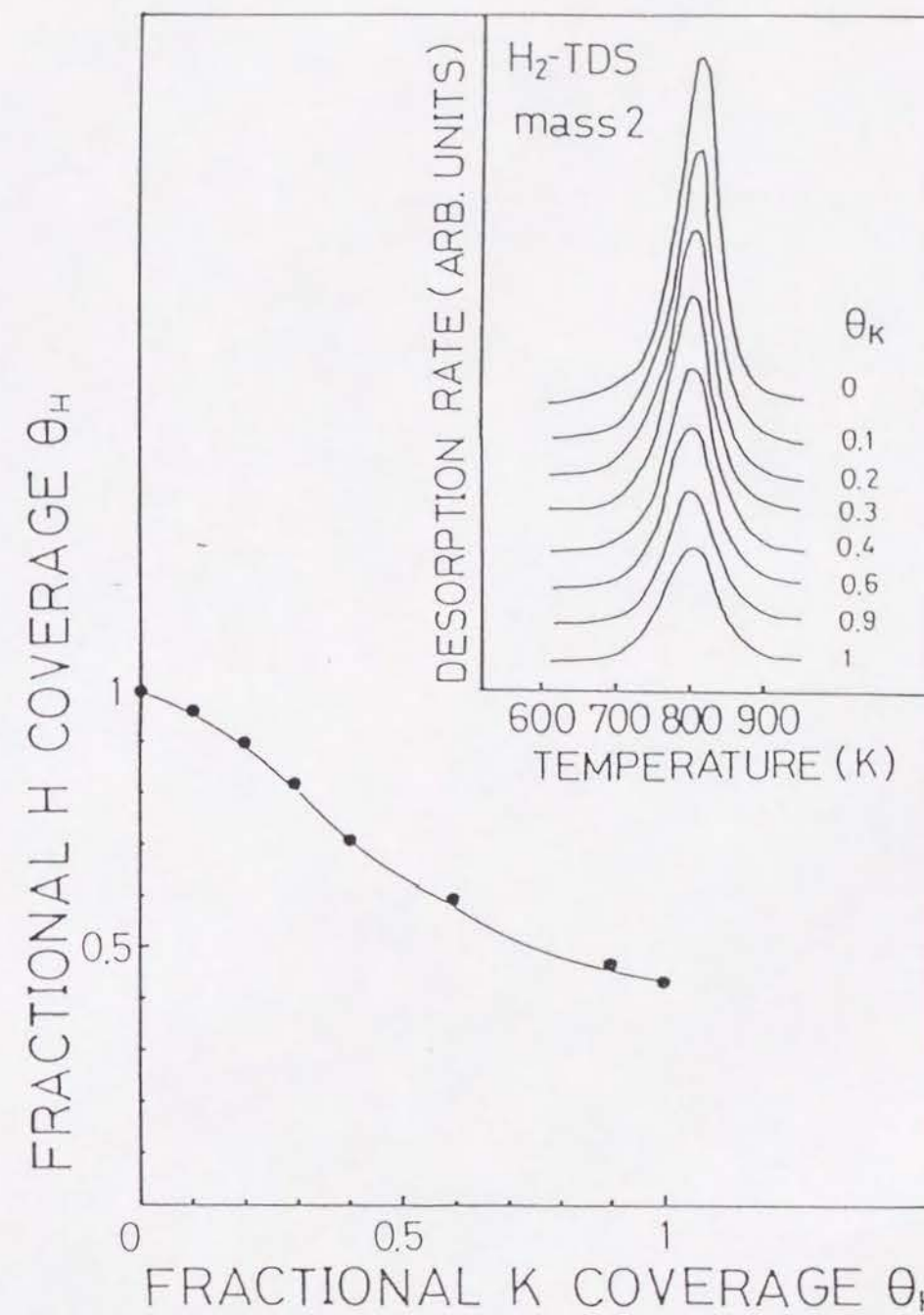
2.3 準弾性散乱ピークの線幅の θ_K 依存性

図III.21は、準弾性散乱ピークのFWHMの θ_K 依存性をプロットしたものである。FWHMは $\theta_K = 0.1$ で極大になった後 θ_K の増加と共に徐々に減少していく。2.1で述べたPerssonの理論を用いて次のように解釈される。 θ_K が小さいとき(即ち低電子密度の場合： $\hbar\beta \ll k_B T$)幅の広がりには2次元電子系のプラズマ振動の多重励起により起こされる。 θ_K の増加とともにK単原子層が形成し、低電子密度の場合から高電子密度の場合($\hbar\beta \gg k_B T$)へと移っていくと考えれば、 θ_K の大きいとき線幅はDrudeダンプングにより決定されるが、 $1/\tau \rightarrow 0$ につれてFWHMは、小さくなっていく。この解釈は、K吸着にともない表面の組成や構造等が変らなければ正しいと思われる。

そこで、 θ_K を変化させて、水素の被覆率 θ_H を定量してみることにした。図III.22はその結果である。挿入図は、このときの H_2 のTDSスペクトルである。



III. 21 準弾性散乱ピークの θ_K 依存性



III. 22 θ_H の θ_K 依存性 (挿入図は対応する H_2 のTDSスペクトル)

θ_K の増加につれて θ_H は減少していく。このことは、K吸着にともない水素の置換脱離が起きていることを示している。FWHMの減少と θ_H の減少は、関連があると思われる。 θ_K が小さいときは置換脱離する水素は、かなり少ないので図Ⅲ.18に示した描像が当てはまると思われる。 θ_K が大きいときは、かなりの水素が置換脱離しているので、図Ⅲ.18の描像は成立しないであろう(主としてバンドベンディングの様子)。またK原子についても低被覆率での孤立した描像は成立せず、Si-K結合の π 、 π^* 表面バンドがK-K相互作用で部分的に形成され表面電子構造がかなり変化する。[このときの表面の電子状態が金属的であればPerssonの理論によりさきほど述べたように線幅の θ_K 依存性が説明されるかもしれない。]

Si-K結合エネルギーは、約56kcal/molとTDSにより見積もられている[15]。Si-Hの結合エネルギーは様々なシラン分子から約90kcal/molと見積もられている[59]。 $\text{SiH} + \text{K(gas)} \rightarrow \text{SiK} + \text{H(gas)}$ という反応によってH原子が脱離する経路は、熱力学的に困難であるが水素分子の解離エネルギー、105kcal/molを考慮すると

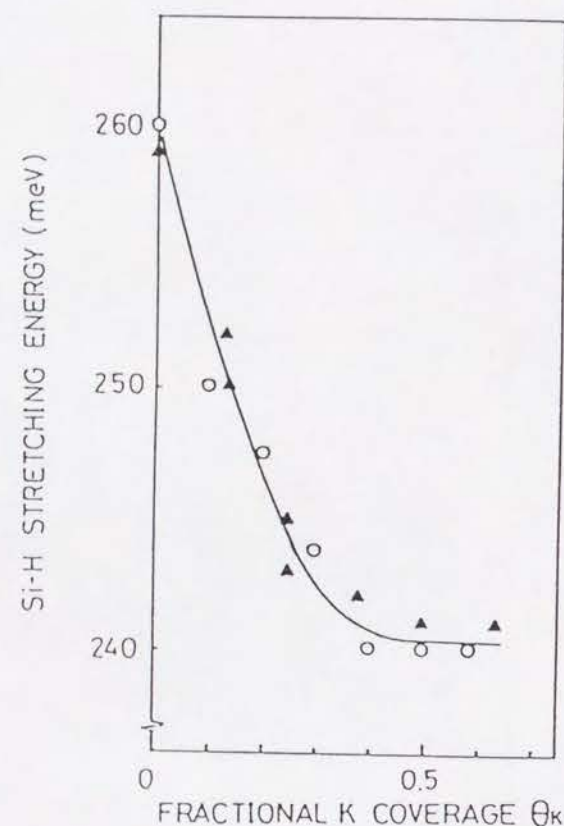


となり、K吸着の際に水素分子として置換脱離する経路は熱力学的に妥当である。ただしこの反応の詳細

については分からない。速度論的研究、例えばK蒸着の際の水素分子の脱離をQMSを用いて直接測定すれば反応の次数や活性化エネルギー等を得ることができると思われる。

2.4 Si-H伸縮振動エネルギーのシフト

Si-H伸縮振動エネルギーは、 θ_K の増加にともない低エネルギー側にシフトしていく。図Ⅲ.23にその様子を図示してある。図Ⅲ.14で $\theta_K > 0.7$ では、ピークの判別が困難であるためそれ以下の結果について示してある。低エネルギー側へのシフトは、K原子からSi-Hの反結合性軌道への電荷移動による結合の弱まりのためと解釈できる。同様のエネルギーシフトは、K修飾したPt(111)面に吸着したCOのC-O伸縮振動モードにおいても観測され、KからCOの $2\pi^*$ 反結合性軌道への電荷移動による結合の弱まりと解釈されている[59]。自己鏡像効果による振動数の低エネルギー側へのシフトとも考えられるが、シフトの大きさはPt(111)面に吸着したCOに対して約5meV程度と見積もられている[60]。従って、観測されたエネルギーシフト(約20meV)を説明するには不十分であると思われる。



III. 23 Si-H伸縮振動エネルギーの θ_K 依存性

2.5 まとめ

(1) $\theta_K = 0.1$ で、準弾性散乱ピークの幅の広がりが観測された。この温度依存性から、幅の広がりの原因としてKは伝導バンドの下に孤立した準位を形成し、ここから伝導バンドに熱励起された電子によるプラズモンの多重励起により起こされるというモデルを提案した。

(2) θ_K の増加につれて、準弾性散乱ピークの幅は、減少していく。これは、K吸着により水素の置換脱離と関係している。

(3) Si(100)(2x1)-H表面は、ダングリングボンドを水素で飽和させてあるため化学的に安定であると予想されたが、Kに対しては不安定である。このため、当初予想していた基板の影響をほとんど受けないアルカリ金属単原子層の形成は観測されなかった。

(4) Si-H伸縮振動のエネルギーは低エネルギー側にシフトする。これは、Kからの電荷移動のため結合が弱まることと関係している。

双極子散乱過程によるEELSの励起断面積は表面損失関数 $\text{Im}g$ を定義することで与えられる。このとき良く用いられるのが、二層モデル (Two layer model) である [21]。誘電関数 $\epsilon_b(\omega)$ で表される基板の上に誘電関数 $\epsilon_s(\omega)$ で表される厚さ d の表面層がのっているモデルを考える [図 A]。このとき、表面損失関数は、 $\text{Im}g = \text{Im}[-1/(1+\epsilon(\omega))]$ と表すことができる。ただし、 $\epsilon(\omega)$ は次のように表せる。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_s(\omega) \frac{1 + \Delta(\omega) e^{-2q_d}}{1 - \Delta(\omega) e^{-2q_d}} \quad (1)$$

$$\Delta(\omega) = [\epsilon_b(\omega) - \epsilon_s(\omega)] / [\epsilon_b(\omega) + \epsilon_s(\omega)]$$

誘電関数はEELSの励起過程により様々に定義される。例えば、GaAsに代表される化合物半導体表面を扱うときには $\epsilon_s(\omega)$ としてイオン結晶の誘電関数を用いる。また吸着種の基準振動を扱うときには吸着種の個々の分極率 $\alpha(\omega)$ を用いて

$$\epsilon_s(\omega) = 1 + 4\pi n \alpha(\omega) \quad (2)$$

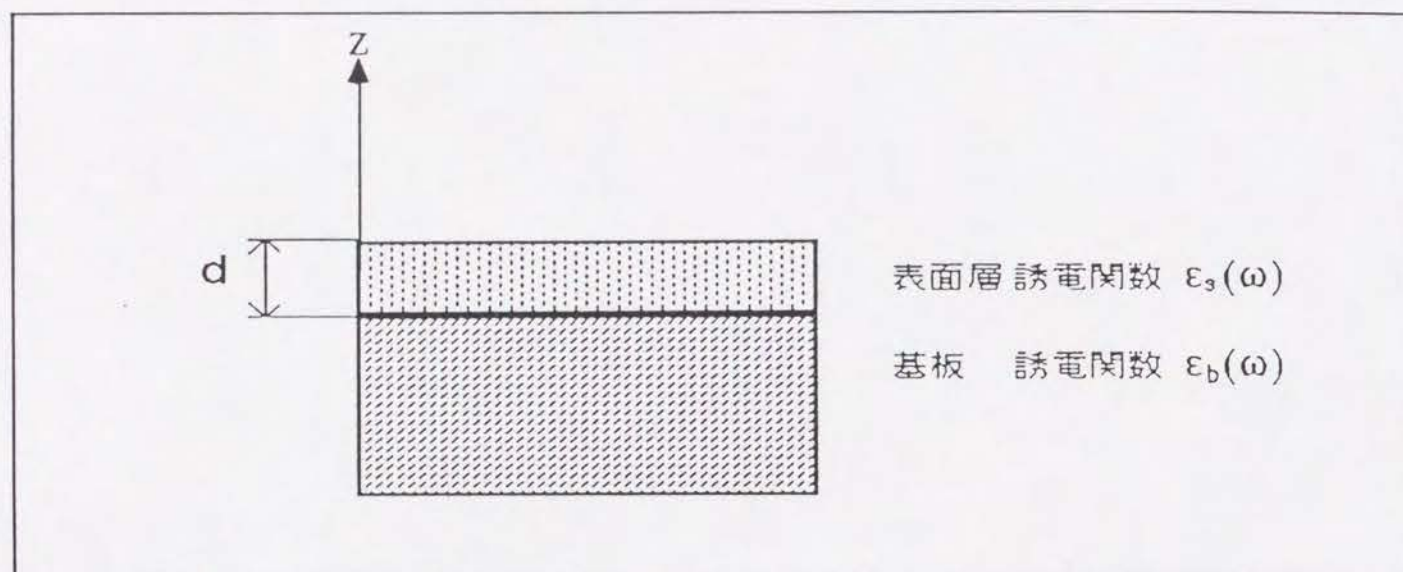
によって定義される誘電関数を用いる。

今、非常に薄い表面層即ち $d \rightarrow 0$ の極限を考える。

励起断面積は

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{1+\epsilon(\omega)} \right] \longrightarrow \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon_s(\omega)} \right) \frac{\epsilon_b^2(\omega) - \epsilon_s^2(\omega)}{[\epsilon_b(\omega) + 1]^2} \quad (3)$$

のようになる。一般的に金属やSiなどの半導体では $\epsilon_b(\omega) \gg 1$ であるのでEELSの励起断面積は $\text{Im}[-1/\epsilon_s(\omega)]$ に比例すると考えられる。



- (i) $z > 0$ $\epsilon = 1$
- (ii) $0 > z > -d$ $\epsilon = \epsilon_s(\omega)$
- (iii) $-d > z$ $\epsilon = \epsilon_b(\omega)$

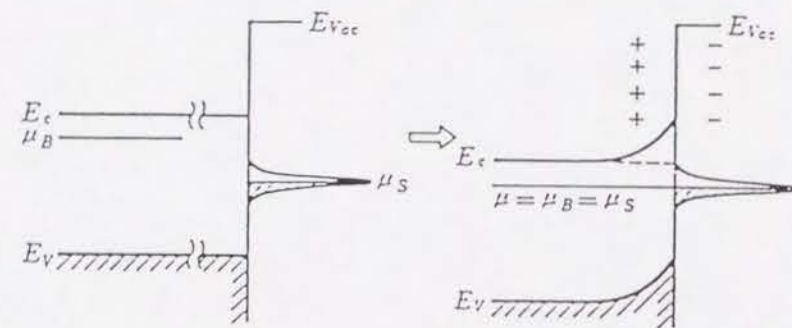
参考図(A) Two-layer model

III.2で簡単に述べたように，半導体表面にはバンドギャップ内に表面準位が存在しバンドの湾曲が生じる。これについて簡単な例を挙げて説明する。

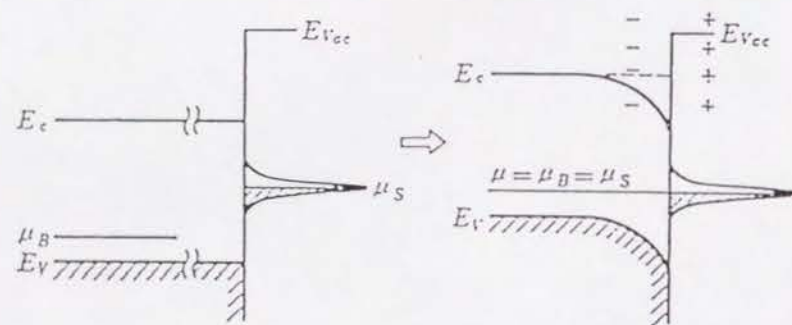
まず表面層だけを考える。部分的に占有されたダングリングボンドによるバンドがあるとする[図B]。このとき表面のフェルミ準位は電子に占有された位置 μ_s により定まる。しかし，実際には表面層だけ独立しているわけではないのでバルク内部との電子のやりとりがあり，その結果表面系のフェルミ準位とバルクのフェルミ準位 μ_b とが一致する。

図Bの(a)は，n型半導体である。バルクのフェルミ準位は伝導バンドの下にある。バルクから表面に電子が移りバンドは上向きに湾曲する。一方p型半導体では，表面からバルクに電子が移りバンドは下向きに湾曲する[図B(b)]。実際には，ダングリングボンドのような真因性表面準位だけでなく化学吸着した原子や格子欠陥による外因性表面準位も存在するため湾曲の向きや大きさは単純には決定できない。

バンドの湾曲は，半導体に特有のもので電子(正孔)濃度が小さい($10^{14} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$)ために起きる現象であり，電子濃度の高い金属($\sim 10^{23}/\text{cm}^3$)ではこのようなことは起こらない。



(a) n 型半導体



(b) p 型半導体

参考図(B) 半導体表面でのバンドの湾曲の様子

謝 辞

本研究を行うにあたり，終始多大なる御指導と御鞭撻をいただきました京都大学理学部西嶋光昭教授と恩地勝名誉教授に深く感謝致します。また，数々の有益な御助言をいただきました弘前大学理学部勾坂康男助教授に感謝致します。

また，研究室の皆様，特に田中慎一郎さん（現分子科学研究所助手）と南伸昌さんには実験を手伝っていただき，たいへんお世話になりました。あらためて，お礼申し上げます。

引用文献

- [1] S. Tanaka, M. Onchi, and M. Nishijima, *Surf. Sci.* 19, 756 (1987); J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* 7, 801 (1987); Y. Taguchi, M. Fujisawa, T. Takaoka, T. Okada, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* 95, 6870 (1991).
- [2] 吉信 淳, 田中慎一郎, 西嶋光昭, *応用物理* 60, 1196 (1991).
- [3] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* 56, 656 (1990).
- [4] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol.* A3, 1502 (1985).
- [5] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Phys. Rev.* B34, 5343 (1986).
- [6] M. Nishijima, K. Edamoto, Y. Kubota, S. Tanaka, and M. Onchi, *J. Chem. Phys.* 84, 6458 (1986).
- [7] K. Edamoto, Y. Kubota, H. Kobayashi, M. Onchi, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* 83, 428 (1985).
- [8] H. Ibach, H. D. Bruchmann, and H. Wagner, *Appl. Phys.* A29, 113 (1982).
- [9] U. Hofer, A. Puschmann, D. Coulman, and E. Umbach, *Surf. Sci.* 211/212, 948 (1989).
- [10] Ph. Avouris, I. -W. Lyo, and F. Bozso, *J. Vac. Sci. Technol.* B9, 424 (1991); Ph. Avouris and D. Cahill, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- [11] H. Wagner, R. Butz, U. Backes, and D. Bruchmann, *Solid State Commun.* 38, 1155 (1981); H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* 78, 7429 (1983); H. Froitzheim, U. Kohler, and H.

- Lammering, *Surf. Sci.* 149, 537 (1985); Y. J. Chabal, G. S. Higashi, and S. B. Christman, *Phys. Rev.* B28, 4472 (1983); C. M. Greenlief, S. M. Gatea, and P. A. Holbert, *Chem. Phys. Lett.* 159, 202 (1989); J. A. Schaefer and J. Gopel, *Surf. Sci.* 155, 535 (1985).
- [12] J. J. Boland, *Surf. Sci.* 244, 1 (1991).
- [13] J. D. Levine, *Surf. Sci.* 34, 90 (1973).
- [14] Y. Enta, T. Kinoshita, S. Suzuki, and S. Kono, *Phys. Rev.* B36, 9801 (1987).
- [15] S. Tanaka, N. Takagi, N. Minami, and M. Nishijima, *Phys. Rev.* B42, 1868 (1990).
- [16] H. Ishida and K. Terakura, *Phys. Rev.* B40, 11519 (1989).
- [17] L. S. O. Johansson and B. Reihl, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2191 (1991).
- [18] R. W. Gurney, *Phys. Rev.* 47, 479 (1935).
- [19] R. Miranda, in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* edited by H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw, and G. Ertl (Elsevier, New York, 1989), p.425.
- [20] P. Soukiassian and H. I. Starnberg, in *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* (Ref.19), p. 449.
- [21] H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibration* (Academic, New York, 1982).
- [22] J. E. Demuth, B. N. J. Persson, and J. Shell-Sorokin, *Phys. Rev. Lett.* 51, 2214 (1984).
- [23] U. A. Effner, D. Badt, J. Binder, T. Bertrams, A. Brodde, Ch. Lunau, H. Neddermeyer, and M. Hanbucken, *Surf. Sci.* 277, 207 (1992).
- [24] M. K. Kelly, G. Margaritondo, J. Anderson, D. J. Frankel, and G. J.

- Lapeyre, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1481 (1985).
- [25] P. Bagus and I. P. Batra, Surf. Sci. 206, L895 (1988).
- [26] J. R. Banvar and J. C. Philips, Phys. Rev. B28, 4716 (1983).
- [27] T. Abukawa, Y. Enta, T. Kashiwakura, S. Suzuki, and S. Kono, J. Vac. Sci. Technol. A8, 3205 (1990).
- [28] E. G. Mitchel, J. E. Ortega, E. M. Oellig, M. C. Asencio, J. Ferron, and R. Miranda, Phys. Rev. B38, 13399 (1988).
- [29] S. Nishigaki, T. Sakai, S. Matsuda, N. Kawanishi, H. Takeda, and K. Yamada, Surf. Sci. 242, 358 (1991).
- [30] H. J. Ernst and M. L. Yu, Phys. Rev. B41, 12953 (1990).
- [31] H. I. Starnberg, P. Soukiassian, and Z. Hurych, Phys. Rev. B39, 12775 (1989).
- [32] A. Mesawri and A. Ignatiev, Surf. Sci. 244, 15 (1991).
- [33] B. Hellsing, Phys. Rev. B40, 3855 (1989).
- [34] J. P. Muscat and D. M. Newns, J. Phys. C: Solid State Phys., 7, 2630 (1974).
- [35] J. R. Engstrom and T. Engel, Phys. Rev. B41, 1038 (1990).
- [36] K. Wandelt, in Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption (Ref.19), p. 25.
- [37] S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen, and G. Ertl, Phys. Rev. Lett. 65, 3013 (1990).
- [38] D. M. Newns, Surf. Sci. 171, 600 (1986).
- [39] D. J. Auerbach, H. E. Pfnur, C. T. Rettner, J. E. Schlaegel, J. Lee, and R. J. Madix, J. Chem. Phys. 81, 2515 (1984).
- [40] P. Soukiassian, M. H. Baksi, H. I. Starnberg, Z. Hurych, T. M. Gentle,

- and K. P. Schuette, J. Vac. Sci. Technol. A6, 1535 (1988).
- [41] B. Nieber and C. Benndorf, Surf. Sci. 235, 129 (1990).
- [42] H. P. Bonzel, Surf. Sci. Rep. 8, 43 (1987).
- [43] J. K. Nørskov, S. Holloway, and N. D. Lang, Surf. Sci. 137, 65 (1984).
- [44] F. U. Hillbrecht, M. Ronay, D. Rieger, and F. J. Himpsel, Phys. Rev. B34, 5377 (1986).
- [45] J. Paul and F. M. Hoffmann, Surf. Sci. 194, 419 (1988).
- [46] B. N. J. Persson and J. E. Demuth, Phys. Rev. B30, 5968 (1984).
- [47] J. A. Strocio and W. Ho, Phys. Rev. Lett. 54, 1573 (1985).
- [48] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, and B. N. J. Persson, Phys. Rev. B35, 9128 (1987).
- [49] J. A. Scheafer and J. Gopel, Surf. Sci. 155, 535 (1985).
- [50] D. J. Chadi, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1290 (1979); Phys. Rev. Lett. 43, 43 (1979).
- [51] S. Ciraci, R. Butz, E. M. Oellig, and H. Wagner, Phys. Rev. B30, 711 (1984).
- [52] J. J. Boland, Phys. Rev. Lett. 67, 1539 (1991).
- [53] G. V. Hansson and R. I. G. Uhrberg, Surf. Sci. Rep. 9, 197 (1988).
- [54] M. Prietsch, C. Laubschat, M. Domke, and G. Kaindl, in Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption (Ref.19), p. 469.
- [55] T. Hashizume, Y. Hasegawa, I. Kamiya, I. Sumita, S. Hyodo T. Sakurai, H. Tochiara, M. Kubota, and Y. Muraya, J. Vac. Sci. Technol. A8, 233 (1990).
- [56] C. A. Papageorgopoulos and M. Kamaratos, Vacuum. 41, 567 (1990).
- [57] K. Müller, G. Besold, and K. Heinz, in Physics and Chemistry of

Alkali Metal Adsorption (Ref.19), p. 65.

- [58] K. Sinnah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates, Jr., and K. C. Janda, Phys. Rev. Lett. 62,567(1989); J. Chem. Phys. 92, 5700 (1990).
- [59] E. L. Garfunkel, J. E. Crowell, and G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. 86, 310 (1982).
- [60] R. F. Willis, A. A. Lucas, and G. D. Mahan, in The Chemical Physics of Solid Surfaces And Heterogeneous Catalysis, edited by D. A. King and D. P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1983), p.159.